This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
B 3 885 069

GIFT OF
W. A. Setchell

BIOLOGY
LIBRARY

M. A. Belchuel.
April. 1892.

DIE

CHEMIE UND PHYSIOLOGIE

DER

FARBSTOFFE, KOHLEHYDRATE

UND

PROTEÏNSUBSTANZEN.

EIN LEHRBUCH FÜR CHEMIKER UND BOTANIKER

VON

Dr. ROBERT SACHSSE

PRIVATDOCENT DER AGRICULTURCHEMIE AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

MIT XI IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1877.

DIE

FARBSTOFFE, KOHLEHYDRATE

UND

PROTEÏNSUBSTANZEN.

DIE

CHEMIE UND PHYSIOLOGIE

DER

FARBSTOFFE, KOHLEHYDRATE

UND

PROTEÏNSUBSTANZEN.

EIN LEHRBUCH FÜR CHEMIKER UND BOTANIKER

VON

Dr. ROBERT SACHSSE

PRIVATDOCENT DER AGRICULTURCHEMIE AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG.

MIT XI IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1877.

QK861
S29
BIOLOGY
LIBRARY

UNIV OF
CALIFORNIA

VORWORT.

Die hauptsächlichsten und wichtigsten chemischen Verbindungen, welche den Pflanzenleib zusammensetzen, die Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen, gehören gerade zu denjenigen, welche von der reinen Chemie am meisten vernachlässigt werden. Wohl existiren zahlreiche, zum Theil sehr ausführliche Untersuchungen über diese Substanzen, dieselben sind aber in der Literatur zerstreut, und Mittheilungen darüber findet man nur ungenügend in den Lehrbüchern und selbst in den Vorträgen über Chemie. Es gilt dies auch von solchen Lehrbüchern der Chemie, welche speciell die Chemie der Pflanze behandeln, namentlich auch von dem sonst so vortrefflichen Lehrbuch von HUSEMANN, welches sich in Bezug auf die Eingangs erwähnten Gruppen von Verbindungen, wie ein Blick lehrt, eine auffallende Beschränkung auferlegt.

Der Grund dieser Vernachlässigung von Seiten der Chemie wird ein zweifacher sein. Erstens gehören die Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen zu denjenigen chemischen Verbindungen, welche, in Folge ihrer jede Untersuchung erschwerenden Eigenschaften am unvollkommensten bekannt, sich noch nicht in die Systeme der theoretischen Chemie einordnen lassen. Sie stehen ausserhalb derselben und sind nichts weniger als geeignet, um als Prüfsteine für allgemeine Hypothesen und Speculationen zu dienen.

Aber dieselben Stoffe gehören andererseits zu den für die Botanik wichtigsten, und es ist daher sehr natürlich, dass die Vertreter dieser Wissenschaft das von der reinen Chemie etwas vernachlässigte Forschungsgebiet selbst in Angriff genommen und eine Menge von Arbeiten gefördert haben, die nicht minder zur Aufklärung desselben sehr wesentlich beigetragen haben, aber etwa in derselben Weise in der botanischen Literatur sich zerstreut finden, wie dies bezüglich der chemischen Arbeiten in der chemischen Literatur der Fall ist. Als weiterer Grund für die erwähnte Mangelhaftigkeit in den Lehrbüchern der Chemie erscheint daher die Schwierigkeit der Sichtung und Benutzung des auf verschiedenen Gebieten des Wissens zerstreuten Materials.

In dem vorliegenden Lehrbuch bin ich bemüht gewesen, zwischen beiden Richtungen zu vermitteln, einestheils dem Botaniker die mehr von rein chemischem Gesichtspunkt ausgehenden Forschungen der Chemiker, andererseits diesen die mehr mit Rücksicht auf die Physiologie angestellten Arbeiten der Botaniker übersichtlich und erschöpfend darzustellen. Man

M123323

wird daher vor Allem eine ausführliche Beschreibung der Eigenschaften der im Titel genannten Gruppen von Verbindungen und ihrer Zersetzungen finden, aber nicht bloss jener, welche sich künstlich im Laboratorium ausführen lassen, sondern auch derjenigen, welche, künstlich grösstentheils nicht nachahmbar, im natürlichen Laufe des Stoffwechsels zu beobachten sind. Unberücksichtigt geblieben ist dagegen alles, was dem Gebiet der Technik und der Gährung angehört. Beide Gebiete haben auch in neuerer Zeit ausführliche Bearbeitung gefunden und sind überdies zu umfangreich, um sich zu Einschaltungen in einem anderen Zwecken gewidmeten Werk zu eignen.

Die Beziehungen, welche die Physiologie zwischen zahlreichen, sich sonst sehr fern stehenden Körpern aufgefunden hat, sind meist nur in ihren Umrissen bekannt. Man weiss, dass aus einem Körper ein anderer entstehen kann, die chemischen Processe aber, die diese Umwandlung vermitteln, die Zwischenglieder, durch welche hindurch der Process verläuft, sind meist unbekannt. Es ist nur natürlich, dass dem Chemiker, der die Umwandlung von Verbindungen in andere im pflanzlichen Stoffwechsel beobachtet, sich gewisse Analogien aufdrängen, Analogien mit Vorgängen, durch welche im Laboratorium entsprechende Umsetzungen künstlich hervorgebracht werden können, dass er sich unwillkürlich Vorstellungen über die erste Klasse von Erscheinungen bildet, auf Grund von Erfahrungen, die er über die letztere hat. Wenn nun auch die Natur ohne alle Frage über ganz andere Mittel zur Ausführung ihrer Processe verfügt, als man im Laboratorium anzuwenden im Stande ist, so scheint doch eine derartige Parallelisirung natürlicher und künstlicher Vorgänge ein nicht gänzlich unberechtigtes Unternehmen, weil sie vielleicht hier und da ein Mittel zur bestimmten Fragstellung darbietet, sei es, dass man sie benutzt, um hypothetische Uebergangsglieder eines Processes zu entdecken, oder um bereits bekannte Stoffe als Uebergangsglieder zu erkennen. Ich habe daher versucht, wo es irgend anging, aus den künstlich ausführbaren Umsetzungen der in diesem Werk behandelten Stoffe Schlüsse zu ziehen auf entsprechende Umsetzungen in der Pflanze.

Das vorzüglichste Hülfsmittel, durch welches die Chemie die Physiologie zu unterstützen im Stande ist, bleibt die Schaffung guter, analytischer Methoden, durch welche die näheren Bestandtheile der Pflanze bestimmt werden können. Die hierbei zu überwindenden Schwierigkeiten sind, wie bekannt, leider sehr gross, trotzdem bleibt kein anderer Ausweg, als wenigstens den Versuch zu machen, etwas weiter zu gehen, als dies bisher geschehen ist, mögen diese Versuche zunächst noch so unvollkommen ausfallen. Ich habe das, was die Chemie bis jetzt in dieser Richtung geleistet hat, so darzustellen gesucht, dass das Buch als Hülfsmittel bei praktischen Arbeiten im Laboratorium benutzt werden kann.

Leipzig, im October 1876.

R. Sachsse.

INHALTSVERZEICHNISS.

I.

DIE FARBSTOFFE.

Seite

§ 1. Das Chlorophyll 1
§ 2. Die optischen Eigenschaften des Chlorophylls 11
§ 3. Die Entmischung des Chlorophylls 20
§ 4. Die Zersetzungen des Chlorophylls 31
§ 5. Die optischen Eigenschaften des veränderten Chlorophylls 45
§ 6. Die chemisch untersuchten Abkömmlinge des Chlorophylls 52
§ 7. Die physiologische Bedeutung des Chlorophylls 54
§ 8. Der Farbstoff etiolirter Pflanzen 62
§ 9. Der Farbstoff herbstlich gefärbter, gelber Blätter 65
§ 10. Der gelbe Farbstoff der Blumen, Früchte und Samen 67
§ 11. Die blauen, violeten und rothen Blüthenfarbstoffe 72
§ 12. Der in Wasser lösliche Farbstoff der Kyanophyceen und Flechten . . 80
§ 13. Der in Wasser lösliche Farbstoff der Florideen 82
§ 14. Die Farbstoffe der Fucaceen und Diatomeen 85
§ 15. Die Rindenfarbstoffe oder Phlobaphene 86

II.

DIE KOHLEHYDRATE $C_6H_{10}O_5$.

§ 16. Die Stärke 87
§ 17. Verhalten der Stärke zu Lösungsmitteln 92
§ 18. Verhalten der Stärke zu Jod 97
§ 19. Verbindungen der Stärke 104
§ 20. Die künstlich ausführbaren Umsetzungen der Stärke 106
§ 21. Die Umwandlungen der Stärke in der Pflanze 110
§ 22. Die Nachweisung und Bestimmung der Stärke 122
§ 23. Die Stärkecellulose 123
§ 24. Das Inulin 125
§ 25. Das Metinulin und Laevulin 132
§ 26. Die Cellulose 133
§ 27. Die Verbindungen der Cellulose 140
§ 28. Die künstlich ausführbaren Umwandlungen der Cellulose 141
§ 29. Die Umwandlungen der Cellulose in der Pflanze 143
§ 30. Die Bestimmung und Nachweisung der Cellulose 159

Seite
§ 31. Die Pflanzenschleime 161
§ 32. Die Gummiarten 168
§ 33. Die Dextrine 178
§ 34. Die Nachweisung und Bestimmung des Dextrins 189

III.

DIE KOHLEHYDRATE $C_6H_{12}O_6$.

§ 35. Die Dextrose 194
§ 36. Die Nachweisung und Bestimmung der Dextrose 207
§ 37. Die Laevulose 216
§ 38. Der Invertzucker 220
§ 39. Die Arabinose 222
§ 40. Der Inosit 223
§ 41. Das Sorbin 227

IV.

DIE KOHLEHYDRATE $C_{12}H_{22}O_{11}$.

§ 42. Der Rohrzucker 229
§ 43. Die Nachweisung und Bestimmung des Rohrzuckers 238
§ 44. Die Synanthrose 240
§ 45. Die Maltose 241
§ 46. Die Mycose oder Trehalose 242
§ 47. Die Melezitose 244
§ 48. Die Melitose 245
§ 49. Der Milchzucker 246

V.

DIE PROTEÏNSUBSTANZEN.

§ 50. Das Asparagin 246
§ 51. Die Nachweisung und Bestimmung des Asparagins 256
§ 52. Das Albumin 265
§ 53. Die Pflanzencaseïne 267
§ 54. Die Kleberproteïnstoffe 277
§ 55. Die Proteïnkörner 288
§ 56. Die Krystalloïde 295
§ 57. Die chemischen Reactionen der Krystalloïde 305
§ 58. Die Farbstoffkrystalloïde 317
§ 59. Die Nachweisung und Bestimmung der Proteïnstoffe 322
§ 60. Allgemeine Zersetzungen der Proteïnstoffe 328

Nachtrag 332

I.

DIE FARBSTOFFE.

DAS CHLOROPHYLL.

§. 1.

1. Verbreitung. Das Blattgrün oder Chlorophyll kommt innerhalb der Pflanze in keiner anderen Weise vor als gebunden an Protoplasma.[1] Die ergrünten Protoplasma-Massen sondern sich scharf von dem übrigen nicht ergrünenden Plasma, in dem sie eingebettet bleiben, und runden sich mehr oder weniger ab, oder ballen sich in einigen Fällen (verschiedenen Algen) zu stern- oder bandförmigen Gebilden zusammen. Bei gewissen einzelligen Algen (Pleurococcus u. A.) überwiegt die Masse des ergrünten Protoplasmas so sehr, dass der gesammte Wandbeleg der Zellen grün gefärbt erscheint, die dünne peripherische und die der centralen Vacuole der Zelle angrenzende Hautschicht ausgenommen.

Aus diesen ergrünten Protoplasmamassen, den Chlorophyllkörnern, kann man den Farbstoff durch verschiedene Lösungsmittel ausziehen, ohne dass dadurch Grösse und Volumen des Korns eine sichtbare Verminderung erleidet. Man muss daraus schliessen, dass der Farbstoff nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist, ein Schluss, welcher übrigens durch die Schwierigkeit, die es hat, sich genügende Mengen von Blattgrün zur makrochemischen Untersuchung zu verschaffen, nur bestätigt wird.

Bei der bekannten physiologischen Bedeutung, welche das Chlorophyll besitzt, braucht von der Verbreitung desselben nicht weiter die

---

[1] Grüner Zellsaft ist von F. Hildebrand (Pringsheim, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 3. Bd. S. 66) bei der grünblüthigen Varietät von *Medicago sativa* beobachtet worden. A. Weiss fand gelösten grünen Farbstoff in den Haaren von *Goldfussia glommerata*, wo er häufig die Endzelle zum Theil erfüllt (*Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 54. Bd. I. Abth. S. 180). Da das Chlorophyll in wässrigen Flüssigkeiten unlöslich ist, so kann dieser grüne gelöste Farbstoff nicht mit diesem identisch sein. Einen Fall, wo das Grün nicht von Chlorophyll herrührt, sondern Mischfarbe ist, erwähnt Weiss (*loc. cit.* S. 184): Der Blumenblattsaum von *Gentiana acaulis* erscheint dem freien Auge schön grün, während das Mikroskop Zelllagen mit blauem Farbstoff zeigt, unter denen sich Zellen mit gelbem Farbstoff befinden. Krystallisirtes Chlorophyll glaubt A. Trécul nachgewiesen zu haben (*Compt. rend.* 61. Bd. S. 435): In einer Zellenlage der Rinde von *Lactuca altissima* hat derselbe zu Bündeln gruppirte theils nadel- oder spindelförmige, theils kurze prismatische Krystalle beobachtet und betrachtet dieselben, da sie mit Chlorophyllkörnern gemengt waren, welche theilweise Uebergänge zur

Rede zu sein. Alle selbständig assimilirenden Pflanzen enthalten dasselbe. Indess beschränkt sich das Vorkommen des Blattgrüns nicht ausschliesslich auf die genannten. Man hat dasselbe in neuerer Zeit auch in einigen entschieden schmarotzenden Pflanzen aufgefunden, für welche es also die gewöhnliche Bedeutung als Assimilationsorgan nicht besitzen kann. Diese Beobachtungen sind zuerst von J. WIESNER[1] gemacht worden. In den Hautgeweben sowohl als auch in dem Grundgewebe der *Neottia Nidus avis* finden sich nach dem genannten Forscher licht bräunlich gefärbte Farbstoffkörperchen, meist von zweispitziger aber auch rundlicher Form, die entweder im farblosen Zellsaft suspendirt sind, oder in farblosen Plasmasträngen liegen, oder aber, und zwar am häufigsten, den Zellkern ganz oder theilweise bedecken und dann manchmal in diesen hineinragen. Nach einer späteren Angabe von E. PRILLIEUX[2] sollen indess diese braunen Farbstoffkörperchen aus ursprünglich in den unverletzten Zellen vorhandenen bräunlichen Farbstoffkrystalloiden (vgl. diese) dadurch entstehen, dass letztere durch das Eindringen der Beobachtungsflüssigkeit aufquellen und ihre krystallähnliche Gestalt verlieren. Gegen Reagentien zeigen nun diese Farbstoffkörperchen oder Krystalloide, abgesehen von der Formveränderung, folgendes Verhalten: Wasser und fette Oele ändern sie nicht, dagegen färben sie sich mit Alkohol, Aether oder Benzin schnell grün. Ganz ähnlich wirken Säuren. Mit Salzsäure werden sie anfangs goldgelb, später grünlich. Durch concentrirte Schwefelsäure zerfliessen sie alsbald unter Annahme einer blaugrünen bis tiefblauen (nur an einzelnen Körnern zu beobachtenden) Farbe. Auch durch Kali- oder Natronlösung werden sie grüngelb, schliesslich aber gelöst. Nach PRILLIEUX hat sogar blosses Erwärmen den Erfolg, die Grünfärbung unter Zerstörung der Gestalt hervorzurufen.[3] Die optischen Eigenschaften des durch die genannten Einwirkungen hervortretenden grünen Farbstoffs lassen nun keinen Zweifel, dass derselbe mit dem Chlorophyll der assimilirenden Pflanzen identisch ist. Ein alkoholischer grüngefärbter Auszug der *Neottia Nidus avis* zeigt im auffallenden

krystallinischen Form zeigten, als ein krystallisirtes Chlorophyll. In Alkohol und Aether waren diese Krystalle löslich. Die Richtigkeit dieser Beobachtung vorausgesetzt, so liegt hier wahrscheinlich ein ähnliches Vorkommniss vor, wie es WEISS in den Haaren von *Cucurbita pepo* aufgefunden hat. In diesen findet eine Bildung von Blattgrün, wie es scheint, durch Umwandlung von Stärke statt. Dabei lagert sich das grüne Pigment auch auf einzelne, wiewohl selten, in den Haarzellen vorkommende Krystalldrusen ab, was den überraschenden Anblick schön grüner Krystalle in den Pflanzenzellen gewährt. Ueber einen eigenthümlichen grünen Farbstoff hat endlich auch F. VERDEIL (*Compt. rend.* 47. Bd. S. 442) berichtet. Die fleischigen Theile noch nicht aufgebrochener Distel und Artischockenköpfe sind ganz farblos oder weiss. Kocht man sie mit Wasser oder presst man sie aus, so erhält man einen farblosen Saft, der sich an der Luft nicht ändert. Fügt man aber eine geringe Menge Alkali oder Kalkwasser hinzu, so fängt die Flüssigkeit an, von oben her grün zu werden, und schüttelt man sie mit Luft, so wird sie bald dunkelgrün. Bei Ueberschuss von Alkali geht die Farbe in Gelbgrün über, fügt man aber etwas Essigsäure hinzu, so wird die Farbe blaugrün. Seinen Eigenschaften nach ist der erwähnte grüne Farbstoff vom Blattgrün verschieden, er ist vorzugsweise in den Blüthenköpfen vorhanden und findet sich reichlicher darin, wenn die Pflanzen in heissen Klimaten gewachsen sind.

[1] WIESNER, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 8. Bd. S. 576.

[2] PRILLIEUX, *Compt. rend.* 76. Bd. S. 1531.

[3] Vgl. das ähnliche Verhalten des Farbstoffs der *Florideen* und *Fucoideen*.

Licht die bekannte rothe Fluorescenz und im durchfallenden Licht ein Absorptionsspectrum, das mit dem des gewöhnlichen Blattgrüns in Bezug auf Lage und Vertheilung der einzelnen Bänder vollkommen übereinstimmt. O. DRUDE[1] hat übrigens die Hauptbänder des normalen Absorptionsspectrums des Blattgrüns schon an den Farbstoffkörperchen der lebenden Pflanze beobachtet, so dass dieses demnach als solches in der Pflanze vorkommt und nicht erst bei der Extraction gebildet wird.

Ganz ähnliche Verhältnisse hat WIESNER bei den der Neottia nahe stehenden Orobanchen beobachtet.[2] Im Haut- und Grundgewebe der ober- und unterirdischen Theile aller jugendlichen Exemplare dieser Pflanzen finden sich kleine anfänglich grünliche, alsbald gelblich werdende Körnchen vor, welche im Vorkommen und in den morphologischen Eigenschaften eine auffallende Aehnlichkeit mit Chlorophyllkörnern zeigen, zumeist rundlich und etwas abgeplattet sind. In den Zellen der Köpfchenhaare lassen sich indess deutlich auch zweispitzige beobachten, ebenso in den gelb gefärbten Blüthenblättern, wo sie häufig das Aussehen der Farbstoffkörper von *Neottia Nidus avis* haben. Wie die Chlorophyllkörner zeigen sie auch eine farbige Hülle und einen ungefärbten Kern, manchmal umschliessen sie sogar mehrere farblose Inhaltskörper, welche sich häufig als Stärkekörner nachweisen lassen. Diese Farbstoffkörner verhalten sich nun gegen Reagentien genau wie Chlorophyllkörner, oder wie solche Farbstoffkörper, welche aus Chlorophyll hervorgehen. In Wasser und Oel bleiben sie ungeändert, Weingeist entfärbt sie, die vergilbten rascher, die grünen langsamer. Dem Entfärben geht manchmal ein stärkeres Ergrünen voraus. Durch Schwefelsäure werden junge lebhaft grüne Farbstoffkörper smaragd- bis blaugrün, ältere vergilbte Körner indigblau gefärbt, erleiden also durch die Säure dieselben Veränderungen wie ächte Chlorophyllkörner. Diese Reactionen lassen keinen Zweifel an der Identität des grünen Farbstoffs der Orobanchen mit dem Chlorophyll, was durch die Eigenschaften des alkoholischen Extracts nur bestätigt wird. Zur Herstellung eines solchen unzweideutig die physikalischen und chemischen Reactionen des Blattgrüns zeigenden Auszugs verwendet man am besten die Stengelspitzen junger etwa 3—6 Centim. hoher Orobanchen, welche sammt den zugehörigen Blättchen eine gelblich grüne Färbung zeigen. Der Auszug ist in diesem Fall ausgesprochen grün, fluorescirt röthlich und giebt die übrigen Reactionen des Blattgrüns. Die Menge des in den Orobanchen vorkommenden Chlorophylls ist indess im Vergleich mit grünen Gewächsen keine grosse. Auch verfällt dasselbe bald und wird rasch gelb. Diese Schmarotzerpflanzen sind also, wie WIESNER meint, chlorophyllhaltig in dem Sinn etwa, wie die bunten Blüthenblätter, in denen auch nur wenig und rasch verfallendes Chlorophyll auftritt.

Ausser in den genannten hat man in neuerer Zeit auch in einer Reihe anderer schmarotzender oder saprophytischer Pflanzen Blattgrün oder mit diesem in engster Beziehung stehende Farbstoffe nachgewiesen.

---

[1] DRUDE, *Die Biologie von Monotropa Hypopitys und Neottia Nidus avis*, Göttingen 1873.
[2] WIESNER, *loc. cit.* S. 582.

Epipogon Gmelini und *Monotropa Hypopitys* enthalten nach DRUDE[1] nur Xanthophyll, kein Kyanophyll. *Corallorhiza innata* giebt nach J. REINKE[2] ein tief grünes Extract, das indess spectroskopisch nicht geprüft wurde. Die oberirdischen Theile, besonders die Blätter und Fruchtknoten, sind lebhaft gelbgrünlich gefärbt.

2. Zusammensetzung. Zu den Elementen, welche sicher an der Zusammensetzung des Chlorophylls theilnehmen, gehören selbstverständlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Ob auch Stickstoff mit zu der Constitution dieses Farbstoffs oder Farbstoffgemisches gehöre, ist zweifelhaft und lässt sich aus den vorliegenden Experimentaluntersuchungen mit Sicherheit nicht entscheiden, da diese zu ganz widersprechenden Ergebnissen geführt haben. Die älteste von J. MULDER[3] ausgeführte Analyse des Blattgrüns, welches nach der später zu erwähnenden Methode von BERZELIUS aus Pappelblättern erhalten, nicht Chlorophyll im heutigen Sinne, sondern ein Zersetzungsproduct desselben war, führte zu der Formel $C_9 H_{18} N_2 O_4$, die ziemlich 13 p. C. Stickstoff und 49,5 p. C. Kohlenstoff verlangt. E. MORREN und MOROT[4] geben dem Blattgrün die Formel $C_{18} H_{20} N_2 O_3$, welche 69 p. C. Kohlenstoff und 9 p. C. Stickstoff fordert. Dagegen hat L. PFAUNDLER[5] gleichfalls nach der Methode von BERZELIUS aus Gras dargestelltes sogenanntes Chlorophyll mit folgendem Resultat untersucht:

C	60,85	60,82
H	6,35	6,41
O	32,80	32,77

Beim Glühen mit Natronkalk ergaben sich nur 0,037 p. C. Stickstoff, eine Menge, die PFAUNDLER mit Recht auf die schwer zu beseitigenden Verunreinigungen seines Productes schiebt.[6] Später hat wiederum A. KROMAYER[7] in einem mittels alkoholischer Kalilösung aus Weizenblätter-Chlorophyll erhaltenen Derivat 7,0 p. C. Stickstoff aufgefunden, während TIMIRJASEFF[8] in dem Chlorophyll sogar die Ammoniakverbindung eines intensiv grün gefärbten Körpers, den er Chlorophyllin nennt, annimmt. Diese Widersprüche lassen sich selbstverständlich nicht auf Rechnung der verschiedenen Abstammung des untersuchten Blattgrüns setzen, da dieses, wenn auch vielleicht nicht in allen Fällen ganz übereinstimmend, doch nicht je nach Vorkommen so fundamentale Unterschiede, wie sie stickstoffhaltig und stickstofffrei ausdrücken, zeigen kann. Zur Erklärung der weit-

---

[1] DRUDE, *loc. cit.* S. 48.

[2] REINKE, *Flora* 1873 S. 151.

[3] MULDER, BERZELIUS, *Jahresbericht f. Chemie* 24. Bd. S. 502.

[4] MORREN u. MOROT, *Jahresbericht f. Chemie* 1859 S. 561.

[5] PFAUNDLER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 115. Bd. S. 37.

[6] Auch F. A. HARTSEN erwähnt in seiner kleinen Schrift „*Neue chemische Untersuchungen*". Nordhausen 1875, S. 12, dass in dem von ihm dargestellten sog. fettfreien Chlorophyll G. BRUYLANTS keinen Stickstoff gefunden habe. Das fettfreie Chlorophyll HARTSEN's ist allerdings ebenfalls nur ein Zersetzungsproduct, dargestellt durch Verseifen des Blattgrüns mit starker Natronlauge, Fällen der Chlorophyllseife mit Kupfersalz, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff etc.

[7] KROMAYER, *Archiv d. Pharm.* 156. Bd. S. 164, auch *Chem. Central-Bl.* 1861 S. 393.

[8] TIMIRJASEFF, *Bot. Zeitg.* 1869 S. 884.

gehenden Unterschiede in dem analytischen Befund bleibt also nur der Hinweis auf die ungemeinen Schwierigkeiten, die es macht, die bei der Darstellung des Farbstoffs mit in Lösung gehenden stickstoffhaltigen Substanzen vollständig von ersterem abzuscheiden.

Ein weiteres Element, das man als nothwendigen Bestandtheil des Chlorophylls, oder als nothwendig zu seiner Entstehung betrachten muss, ist das Eisen. Dasselbe ist jedenfalls nur in sehr geringen Mengen in dem Farbstoff enthalten, und da es bis jetzt unmöglich ist, das als Chlorophyll bezeichnete Farbstoffgemisch von allen Verunreinigungen zu trennen, so dürfte der Beweis, dass die in solchen unreinen Präparaten nachweisbaren geringen Mengen Eisen wirklich zu der chemischen Constitution des Farbstoffs gehören, schwer zu führen sein. Abgesehen hiervon lässt sich indess die Nothwendigkeit des Eisens zur Chlorophyllbildung deshalb nicht leugnen, weil bekanntlich mangelhafte Chlorophyllbildung (Chlorose) in einer Pflanze vollständig durch Zusatz von Eisenlösung zu dem Boden, oder örtlich, durch Aufstreichung eines Eisensalzes auf einem umgrenzten Raum eines Blattes gehoben werden kann. Fraglich ist also nur, ob das Eisen einen Bestandtheil des fertigen Farbstoffmoleküls ausmacht, oder ob es etwa blos in irgend einer früheren Phase der Chlorophyllbildung verwandt, später aus dem Process wieder ausgeschieden wird.

3. Die Entstehung des Chlorophylls innerhalb der Pflanze ist abhängig von der Einwirkung einer gewissen Temperatur und einer gewissen Lichtintensität. Wird eine bestimmte, aber für verschiedene Pflanzen sehr verschiedene untere Temperaturgrenze nicht überschritten, so unterbleibt die Chlorophyllbildung trotz sonstiger günstiger Bedingungen. Erwärmung ohne Einwirkung von Licht führt das Ergrünen nicht herbei, ebensowenig, wie dies das Licht ohne geeignete Erwärmung zu thun im Stande ist. Die nöthigen Lichtintensitäten sind für verschiedene Pflanzen ganz ausserordentlich verschieden. Während z. B. Cerealien, Hülsenfrüchte u. A. des vollen Tageslichts bedürfen, genügt eine äusserst geringe Lichtmenge zum Hervorrufen der grünen Farbe einzelner Schattenpflanzen, insbesondere kryptogamischer.[1] Die bis jetzt bekannte einzige Ausnahme von der allgemeinen Regel machen die Keimpflanzen der Coniferen, deren vorher farblose Cotyledonen nach J. Sachs[2] auch dann grün werden, wenn sie im keimenden Samen von dem undurchsichtigen Endosperm, der Samenschaale, einer 1—2 Zoll dicken Erdschicht umgeben sind, während der sie enthaltende Blumentopf mit einem undurchsichtigen Recipienten bedeckt in einem finsteren Raume steht.

Die Prüfung der einzelnen Farben des Spectrums bezüglich ihrer Wirkung auf die Schnelligkeit des Ergrünens hat ergeben, dass es die gelben und beiderseits benachbarten Strahlen sind, welche vorzugsweise befähigt sind, das Ergrünen hervorzurufen. Dieses Resultat geht aus den Versuchen aber nur dann rein und unzweifelhaft hervor, wenn man in nicht allzu hellem Licht arbeitet und dafür Sorge trägt,

---

[1] Vgl. W. Hofmeister, *Die Lehre von der Pflanzenzelle*, Leipzig 1867, S. 366.
[2] Sachs, *Handbuch d. Experimental-Physiologie d. Pflanzen*, Leipzig 1865, S. 10.

dass die verschiedenfarbigen die Pflanzen treffenden Strahlen von möglichst gleicher physiologischer Intensität sind. Die weiteren Bedingungen des Versuchs sind bekannt. Man benutzt verschiedenfarbige Lösungen, deren Absorptionsspectrum geprüft ist, und bringt die vergeilte Keimlinge enthaltenden Gefässe so in die betreffende Flüssigkeit hinein, dass jeder Lichtstrahl erst die absorbirende Flüssigkeit passiren muss, ehe er zu der Pflanze gelangen kann. WIESNER[1], dem man ausführliche Untersuchungen in neuerer Zeit hierüber verdankt, benutzte hierzu Lösungen von doppeltchromsaurem Kali, schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak, Chlorophyll in Aether und Aescorceïn, welches letztere nur Roth von der Brechbarkeit zwischen den FRAUENHOFER'schen Linien B—C hindurchlässt, endlich reines Wasser. Alle diese Flüssigkeiten wurden so weit verdünnt, bis sie denselben Grad von Durchsichtigkeit erlangten. Um dasselbe auch bei dem reinen Wasser zu erreichen, wurde in demselben durch Fällung eine Trübung von oxalsaurem Kalk erzeugt. Wenn man nun im Schatten einer Wand eines nur durch diffuses Licht beleuchteten Zimmers, in welchem etiolirte Keimlinge von Kresse, Hafer, Erbsen ohne Weiteres in $1^1/_2$—3 Stunden deutlich ergrünen, hinter den eben genannten Lösungen etiolirte Keimlinge zum Ergrünen bringt, so findet man, dass dies zuerst im weissen Licht, dann im gelben, grünen, später im rothen, endlich zuletzt im blauen Licht eintritt. Die Geschwindigkeit des Ergrünens erreicht also unter allen Spectralfarben unter den beschriebenen Versuchsbedingungen im gelben Licht ihr Maximum.

Stellt man die gleichen Versuche aber unter anderen Beleuchtungsverhältnissen an, so sieht man häufig genau das entgegengesetzte Resultat eintreten. So sah WIESNER beispielsweise hinter einer besonnten Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak etiolirte Keimlinge von *Trifolium pratense* schon nach zwei Stunden ergrünen, während die Chlorophyllbildung von Keimlingen derselben Pflanze hinter einer gleichfalls besonnten Lösung von doppeltchromsaurem Kali nach 4 Stunden noch nicht nachweisbar war. Um den Widerspruch zwischen beiden Versuchsreihen im diffusen und directen Licht zu heben, muss man annehmen, dass durch intensivere Beleuchtung im Chlorophyllkorn der lebenden Pflanze Farbstoff in bedeutendem Grade wieder zerstört wird. Das wahrnehmbare Ergrünen hängt also nicht blos von der schnelleren oder langsameren Chlorophyllbildung, sondern eben so sehr von dessen schneller oder langsamer erfolgenden Wiederzerstörung ab. Das Chlorophyll, welches wir sehen, ist gewissermassen die Differenz zwischen dem entstandenen und dem wieder verschwundenen Farbstoff. Ist diese sehr klein, d. h. verschwindet alsbald von dem eben entstandenen Chlorophyll ein bedeutender Bruchtheil in Folge intensiver Beleuchtung, so wird die Chlorophyllbildung scheinbar sehr langsam vor sich gehen, andernfalls sehr rasch. Die hinter der Lösung des Chromsalzes dem Sonnenlicht ausgesetzte Pflanze ergrünt schnell, aber ihr Chlorophyll verschwindet in Folge der intensiven Beleuchtung wiederum sehr rasch, und es dauert daher einige Zeit, ehe der

[1] WIESNER, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 69. Bd. I. Abth. S. 1, auch *Bot. Zeitg.* 1874 S. 116.

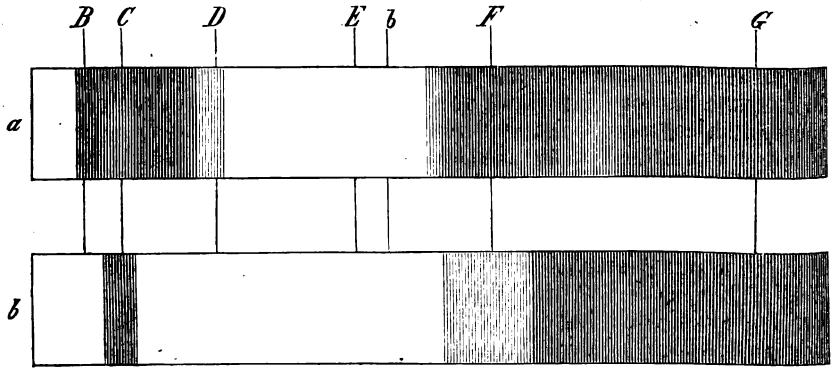
geringe nicht verschwindende Ueberschuss dem Auge sichtbar wird. Die hinter dem Kupferoxyd-Ammoniak befindliche Pflanze ergrünt langsamer, da aber in Folge der geringeren Intensität der Beleuchtung wenig Chlorophyll gleichzeitig zerstört wird, so erreicht die Differenz eher als im ersteren Falle eine dem Auge wahrnehmbare Grösse.

4. Die Darstellung des Chlorophylls kann nur insofern in Rede kommen, als es sich darum handelt, den in der Pflanze fertig gebildeten Farbstoff aus dieser auszuziehen und möglichst von seinen Verunreinigungen zu befreien. Eine Darstellungsmethode des Chlorophylls im wahren Sinn, aus anderen chemischen Verbindungen, ist nicht bekannt, obwohl man mehrfach Substanzen bei verchiedenen chemischen Reactionen erhalten hat, an welchen man die eine oder die andere Eigenschaft des wahren Chlorophylls zu beobachten gemeint hat. H. Hlasiwetz[1] erhielt durch tagelanges Erhitzen von Berberin mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 190—200° einen im auffallenden Licht rothen, bronceartig glänzenden, im durchfallenden Licht schön grün erscheinenden Körper, dessen alkoholische Lösung dichroitisch war. Er vermuthet in diesem Körper einen den grünen Pflanzenfarbstoffen sehr verwandten Körper. Abgesehen davon, dass die angegebenen Eigenschaften dieser Substanz nicht charakteristisch genug sind, um unter allen Farbstoffen nur an das Chlorophyll zu erinnern, liesse sich auch kaum einsehen, dass das so allgemein verbreitete Blattgrün gerade mit dem im Pflanzenreich immerhin nur spärlich verbreiteten Berberin im Zusammenhang stehen sollte. Mehr Interesse in dieser Beziehung kann eine zweite Substanz erwecken, welche von A. Baeyer[2] durch Einwirkung von Furfurol auf Resorcin oder Pyrogallussäure erhalten worden ist, also von Substanzen, die den weit verbreiteten Gruppen der Kohlehydrate und Gerbsäuren nahe stehen. Benetzt man nach Baeyer ein Gemenge von Furfurol mit einer oder der anderen der beiden letztgenannten Verbindungen mit einer Spur Salzsäure, so erhält man eine prachtvoll indigblaue Substanz, die sich mit grüner Farbe im Wasser löst, und aus dieser Lösung durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt wird. Dieses Verhalten erinnert, wie Baeyer hervorhebt, an das des Chlorophylls. Ich habe diesen Versuch mit käuflichem Furfurol und Pyrogallussäure wiederholt, wobei nach dem Zusatz eines Tropfens Salzsäure zu dem Gemenge in allen Fällen eine heftige Reaction eintrat, die mit der Bildung einer intensiv grün gefärbten Flüssigkeit begann und mit dem Entstehen eines dunkelblauschwarz aussehenden Körpers endete, der in Salzsäure, Wasser und Alkohol unlöslich war. Das rasche Entstehen dieses Endproductes war ich auf diesem Weg zu verhindern nicht im Stande, so dass die anfänglich sich bildende grüne Flüssigkeit nicht weiter beobachtet werden konnte. Letzteres Ziel erreicht man indess, wie ich gefunden habe, in etwas anderer Weise. Man löst etwas Pyrogallussäure in absolutem Alkohol, setzt hierzu einige Tropfen Salzsäure, dann 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung, fügt zu der gelblichen Lösung etwas Furfurol und erwärmt sie. Die Flüssigkeit wird hierbei grün,

[1] Hlasiwetz, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 115. Bd. S. 37.
[2] Baeyer, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 5. Bd. S. 26.

häufig mit einem Stich ins Blaue, den man durch nachträglichen Zusatz von Salzsäure wieder hinwegnehmen kann. Eine solche bei gelungenem Versuch oft schön smaragdgrüne Lösung hält sich längere Zeit, wird aber endlich auch missfarbig und setzt dann ebenfalls einen dunklen unlöslichen Körper ab. Von Fluorescenz habe ich an dieser Flüssigkeit nichts beobachten können. So wenig nun auch die Lösung in dem geschilderten Verhalten mit dem Chlorophyll übereinstimmt, so zeigt sie doch in einem Punkt eine grosse Uebereinstimmung mit demselben, sie besitzt nämlich ein Absorptionsspectrum, welches dem des wahren Chlorophylls sehr nahe steht. In Figur 1 ist dasselbe für zwei Concentrationen gezeichnet. Das Spectrum der höheren Concentration zeigt nur das Roth vor der Linie *B* und beinahe das ganze Grün unabsorbirt. Das Gelb ist durch einen leichten Schatten verdunkelt, der sich an das starke und schwarze Band in Roth und Orange anschliesst. Bei grösserer Verdünnung zieht sich die Verdunkelung des weniger brechbaren Theils auf ein zwischen *B* und *C* beginnendes und nur wenig über die letztere Linie hinausgehendes Band zurück, während die Endabsorption gleichzeitig hinter *F* zurückweicht, obwohl diese Linie und ihre Umgebung, wie die Figur zeigt, ebenfalls etwas geschwächt erscheint.

Fig. 1.



Absorptionsspectra des Furfurolfarbstoffs,
a. concentrirt, b. verdünnt.

Ein Vergleich dieses Spectrums mit dem Spectrum von Chlorophylllösungen gewisser Concentrationen (Fig. 2 *b* und *c*) zeigt eine ziemliche Aehnlichkeit zwischen beiden, namentlich zeigt auch der Furfurolfarbstoff das charakteristische Band des Chlorophylls zwischen *B* und *C* nur wenig nach der brechbareren Seite verschoben. Ein Unterschied zwischen diesen Bändern beider Farbstoffe tritt indess hervor: Das Band des Furfurolfarbstoffs ist weniger scharf begrenzt wie das des Chlorophylls.

Zur Darstellung des wahren Chlorophylls aus Pflanzengewebe unterwirft man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedehitze der Einwirkung derjenigen Substanzen, welche wie Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. Lösungsmittel des Chlorophylls sind.

STOCKES[1] und Andere empfehlen, die auszuziehenden Pflanzen vorher mit Wasser auszukochen, wodurch die Chlorophylllösung haltbarer werde. Diese richtige Thatsache erklärt sich nach G. KRAUS[2] dadurch, dass durch das vorgängige Kochen mit Wasser eine Menge löslicher, organisch saurer Salze entfernt werden, welche ausserdem in das alkoholische Extract mit übergehen und einen nachtheiligen Einfluss auf die Beständigkeit des Chlorophylls ausüben würden. Ueberdies scheinen sich ausgekochte, also getödtete Chlorophyllkörner mit Alkohol leichter ausziehen zu lassen, als frische. Lässt man nach KRAUS unter dem Mikroskop Alkohol einerseits zu freiliegenden, durch Kochen getödteten, andererseits zu eben solchen frischen Chlorophyllkörnern hinzutreten, so färbt sich im ersteren Falle der Alkohol sofort grün, im anderen lässt die Färbung längere Zeit auf sich warten.

In einigen Fällen wirkt dagegen vorheriges Auskochen mit Alkohol geradezu schädlich, sofern das Chlorophyll dabei zerstört wird. Die Blätter von *Ampelopsis hederacea* nehmen beim Kochen mit Wasser eine stark gelbbraune oder blaugrüne Farbe an, und bei der hierauf folgenden Extraction mit Alkohol geht zersetztes Chlorophyll in Lösung. KRAUS[3] schiebt dies auf die reichlichen Mengen von freier Weinsäure und saurem weinsauren Kali, welche im Juni, und von freier Aepfelsäure, welche im September in den Blättern vorhanden sind und nach erfolgter Tödtung des Chlorophyllkorns durch die Siedehitze in dieses eindringen. Dann müsste man freilich beim Auskochen mit Alkohol allein ein ähnliches Resultat erwarten, da Weinsäure und Aepfelsäure in diesem ebenfalls löslich sind, und in alkoholischer Lösung in das Chlorophyllkorn eintretend eine nicht minder zerstörende Wirkung auf den Farbstoff ausüben würden. Der Vorschlag von H. E. SORBY[4], die Veränderung des Chlorophylls durch den sauren Saft dadurch zu vermeiden, dass man die Pflanzentheile vor der Extraction mit etwas doppelt kohlensaurem Ammoniak verreibt, ist deshalb bedenklich, weil dadurch eine schädliche Verunreinigung nur durch eine andere ersetzt wird.

Will man eine alkoholische oder ätherische Blattgrünlösung bereiten, so ist das Trocknen des Materials vor der Einwirkung des Lösungsmittels weder nothwendig noch vortheilhaft. Die aus mit Wasser ausgekochtem und dann bei nicht zu hoher Temperatur getrocknetem Material bereiteten Chlorophyllextracte besitzen niemals jene schön smaragdgrüne Farbe, wie die aus frischen Pflanzentheilen. Benzol, Schwefelkohlenstoff oder ätherische Oele lösen aus frischen oder bei niedrigeren Temperaturen getrockneten Pflanzentheilen nur Spuren von Chlorophyll auf, wohl aber erhält man mit allen diesen Flüssigkeiten chlorophyllreiche Auszüge, wenn man das auszuziehende Material zuerst mit Alkohol durchtränkt und die überschüssige Flüssigkeit durch Abpressen entfernt. Da Benzol, Schwefelkohlenstoff und ätherische Oele

[1] STOCKES, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 1854, IV. Erg.-Bd. S. 217.

[2] KRAUS, *Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten*, Stuttgart 1872, S. 26.

[3] KRAUS, *ibid.* S. 71.

[4] SORBY, *Proceedings of the Roy. Soc. of London* 21. Bd. S. 442.

in Wasser unlöslich oder fast unlöslich sind, so hat die genannte Massregel nur den Zweck, diesen Lösungsmitteln den Zugang zu dem Chlorophyllkorn durch Verdrängung des darin enthaltenen Wassers zu bahnen. Aus absolut trockenen Pflanzentheilen würde vermuthlich die Auflösung des Blattgrüns mit Hülfe der genannten Lösungsmittel ebenso gut von Statten gehen, wie mit Alkohol.[1]

Die auf eine oder die andere Weise hergestellten Blattgrünlösungen enthalten nun freilich ausser dem Farbstoff noch eine Menge anderer Substanzen, welche wie Fette, Wachs, stickstoffhaltige Substanzen etc. mit dem Chlorophyll in keiner Beziehung stehen. Bei der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit des Chlorophylls, bei der geringen Kenntniss, welche man von seinen Eigenschaften und denen der verunreinigenden Substanzen hat, gehört eine vollständige Abscheidung dieser Verunreinigungen allerdings vor der Hand zu den Unmöglichkeiten. Die alte Berzelius'sche Reinigungsmethode bestand darin, den Verdampfungsrückstand des alkoholischen Extracts wiederholt mit Salzsäure von 1,14 sp. G. zu behandeln, die Lösung zu filtriren und aus derselben den Farbstoff durch Verdünnung mit Wasser zu fällen. Diese Fällung wurde mit starker Kalilauge bei 60—80° einige Stunden digerirt, und endlich die entstandene alkalische Lösung nach nochmaligem Filtriren mit Essigsäure schwach übersättigt. Den Niederschlag, der hierbei entstand, nahm Berzelius für reines unverändertes Chlorophyll.[2] Diese Annahme ist indess nach den heutigen Erfahrungen über die Einwirkung energisch wirkender Reagentien auf das Blattgrün entschieden falsch.

Mehr Beachtung verdient ein Vorschlag E. Fremy's[3] zur Reinigung des Chlorophylls: Die Hydrate gewisser Erdmetalle, wie die Magnesia und namentlich Thonerdehydrat, mit einer alkoholischen Lösung von Chlorophyll geschüttelt, geben Lacke, indem sie sich mit der grünen Substanz verbinden. In dem Alkohol bleiben Verunreinigungen, namentlich auch die den Farbstoff begleitenden Fette gelöst. Der grün gefärbte Thonerdelack giebt an siedenden Alkohol den Farbstoff mit unveränderten Eigenschaften[4] wieder ab. Nach meinen Erfahrungen ist diese Reinigungsmethode jedenfalls mit sehr bedeutenden Verlusten verbunden. Das Thonerdehydrat entzieht der alkoholischen Chlorophylllösung den Farbstoff nur unvollkommen und giebt die geringe Menge, die es aufgenommen hat, an Alkohol nur langsam und unvollständig wieder ab.

---

[1] Wiesner, (*Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 69. Bd. I. Abth. S. 22) findet es bemerkenswerth, dass sich aus Blättern durch die genannten Flüssigkeiten das Chlorophyll so gut wie nicht, leicht aber nach Benetzung des Rohstoffs mit Alkohol ausziehen lässt. Mir scheint die Erklärung, wie im Text ausgeführt, einfach in den Lösungsverhältnissen zu liegen. Aether löst auch aus wasserhaltigen Pflanzentheilen Chlorophyll auf, weil er sich mit Wasser ungleich leichter mischt, als Benzol, Schwefelkohlenstoff etc. 1 Thl. Aether wird von 9 Thln. Wasser, oder 1 Thl. Wasser von 36 Thln. Aether gelöst.

[2] Berzelius, *Jahresbericht f. Chemie* 1839 18. Bd. S. 381.

[3] Fremy, *Compt. rend.* 61. Bd. S. 188.

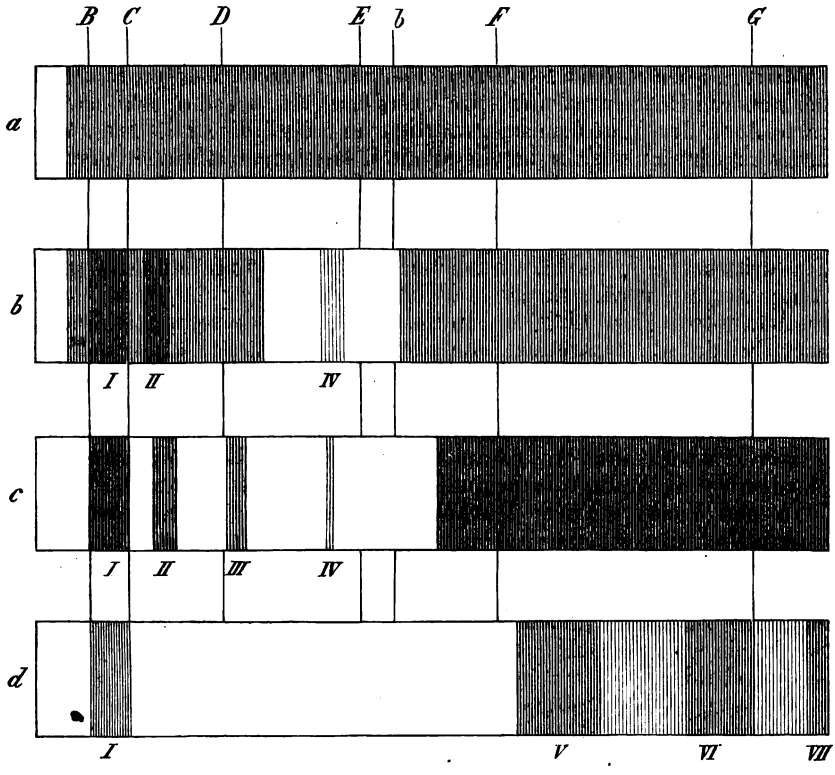
[4] Vgl. Kraus, *loc. cit.* S. 79.

DIE OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN DES CHLOROPHYLLS.

§ 2.

1. Das Absorptionsspectrum des Chlorophylls. Unterwirft man das Licht, welches durch eine Chlorophyllösung hindurchgegangen ist, der prismatischen Analyse, so erhält man je nach der Concentration und der Dicke der durchstrahlten Schicht verschiedene Absorptionsspectren, die in Fig. 2 *a—d* für vier verschiedene Concentrationen dargestellt sind.

Fig. 2.



Absorptionsspectra des Chlorophylls
aus *Allium ursinum*, von *a—d* in absteigender Concentration.

Eine sehr concentrirte Lösung (*a*) lässt nur das am wenigsten brechbare Roth vor der FRAUENHOFER'schen Linie *B* hindurchgehen, das gesammte übrige Spectrum wird absorbirt. Wegen der homogenen Beschaffenheit der durch concentrirte Lösungen hindurch gegangenen

Strahlen erscheint daher eine solche Flüssigkeit auch dem unbewaffneten Auge im durchfallenden Licht rein roth. Bei stärkerer Verdünnung kommt zuerst das Grün wieder zum Vorschein, aber nicht vollständig, sondern getheilt durch ein zwar nur schwaches, aber wohl begrenztes Band, welches in *b* mit IV bezeichnet ist. In der Absorption des weniger brechbaren Theils heben sich bereits die mit I und II bezeichneten Bänder durch tiefere Schwärze aus der Verdunkelung hervor. Die continuirliche Endabsorption beginnt bereits dicht hinter *b*. Bei noch stärkerer Verdünnung erhält man endlich das schöne Absorptionsspectrum Fig. 2 *c*. Dasselbe hat folgende Beschaffenheit. Das am wenigsten brechbare Roth bleibt natürlich unverändert. Dagegen zeigt sich im mittleren Roth unmittelbar hinter *B* beginnend ein tief schwarzer Streifen, welcher nach der Seite von *B* hin sehr scharf begrenzt, zwischen *B* und *C* am dunkelsten ist, und sich noch etwas über *C* hinaus erstreckt, indem er sich dort mit minder scharfer Begrenzung in den hellrothen Theil des Spectrums abstuft. Dieser Streifen ist in der Figur mit I bezeichnet, er deutet sich bei höheren Concentrationen, wie oben erwähnt, schon durch eine Anschwellung der allgemeinen Absorption an (vergl. Fig. 2*b*). Ein zweiter ungleich schwächerer, in der Figur mit II bezeichneter Streifen erscheint in Orange ziemlich in der Mitte zwischen *C* und *D*. Auch dieser hebt sich schon bei grösserer Concentration als stärkere Anschwellung der Absorption hervor und ist deshalb in Fig. 2 *b* ebenfalls mit II bezeichnet. Ein drittes Band, mit III bezeichnet, erscheint im Grüngelb gleich hinter *D*. Ein vierter Streifen, IV in der Figur, ist im Grün vor der FRAUENHOFER'schen Linie *E* sichtbar. Es ist das derselbe Streifen, der noch bei der Concentration, wie sie Fig. 2 *b* darstellt, breit und deutlich, wenn auch bereits etwas schwach mitten im Grün wahrgenommen werden kann, der aber bei geringeren Concentrationen nur als Hauch und auch dann nur bei günstiger Beleuchtung zur Erscheinung kommt. Ausserdem wird auch die gesammte brechbarere Hälfte des Spectrums absorbirt. Die Absorption beginnt schon vor *F* und hüllt von *F* an das Blau und Violet in tiefe Dunkelheit. Von allen Bändern ist I das weitaus schwärzeste und intensivste, es zeigt sich schon in sehr verdünnten Lösungen, deren schwach grünliche Färbung kaum noch wahrnehmbar ist; wie CHAUTARD[1] angiebt, ist es noch bei $^1/_{10000}$ Verdünnung sichtbar. Zwischen diesem und den Bändern II—IV ist bezüglich der Stärke ein weiter Abstand, bei fortschreitender Verdünnung verschwinden sie sehr bald.

Das Absorptionsspectrum einer solchen noch verdünnteren Lösung ist in Fig. 2 *d* dargestellt. In diesem Spectrum erscheint I noch als deutliches scharf begrenztes Band von unverminderter Breite, II, III und IV sind verschwunden. Dagegen zeigt sich bei dieser Verdünnung, dass die Endabsorption, welche bei der Concentration *c* noch continuirlich erschien, in verschiedene Minima und Maxima auflösbar ist. Die hierdurch entstehenden drei Bänder werden mit V, VI und VII bezeichnet. Das Band V

[1] CHAUTARD, *Bot. Zeitg.* 1874 S. 110.

beginnt dicht hinter *F* und bedeckt etwa den dritten Theil der Entfernung *F*—*G*, es ist durch eine deutliche und unverkennbare Helligkeit, die in der Mitte zwischen *F* und *G* liegt, von dem brechbareren Ende geschieden. Das Band VI ist nur schwierig von VII gesondert zu erkennen, weshalb es auch von den meisten früheren Beobachtern bis auf BREWSTER und KRAUS[1] übersehen worden ist. Es beginnt nach dem Letzteren im dritten Dritttheil zwischen *F* und *G* ziemlich allmählich, schwillt ziemlich rasch vor, auf und hinter der Linie *G* zu einer sehr intensiven Absorption an und endet oft — nicht immer — etwas rascher als es angeschwollen. Seine Intensität übertrifft die von V. Ich habe, wie die Figur zeigt, das kohlschwarze Band VI ebenfalls deutlich auf *G* endigen sehen, der Raum hinter dieser Linie erschien im Vergleich mit ihm merklich grau. Die Existenz des Bandes VI geht übrigens auch aus dem später zu erwähnenden Fluorescenzspectrum hervor. Als Band VII endlich ist von KRAUS die totale Hinwegnahme des violetten Endes bezeichnet worden.

An dem starken Band I der weniger brechbaren Seite haben bereits SCHOENN[2], sowie E. GERLAND und P. RAUWENHOFF[3] eine Duplicatur bemerkt. Das Band ist nicht gleichmässig dunkel, sondern zeigt sich durch einen in ihm liegenden helleren Raum in zwei Theile getrennt, die die letztgenannten Forscher als *Ia* und *Ib* unterscheiden. Diese Beobachtungen sind neuerdings von N. PRINGSHEIM[4] nicht nur bestätigt, sondern insofern sogar erweitert worden, als nach demselben sich eine Spaltung von Band I nicht nur in zwei, sondern unter Umständen sogar in drei nachweisen lässt. Namentlich scharf tritt die Erscheinung in der Benzollösung des Blattgrüns auf. Dünnere Schichten dieser Lösung zeigen Band I ungetheilt, aber schon bei einer Dicke von 28—43 Millim. konnte PRINGSHEIM eine Zweitheilung, bei noch grösseren Dicken, 53—120 Millim., sogar eine Dreitheilung desselben deutlich constatiren. Noch stärkere Farbstoffschichten zeigen dann wieder diese drei Bänder in Eins zusammengeflossen. Unter günstigen Umständen zeigen auch alkoholische Blattgrünlösungen diese Spaltung, ebenso Terpentin- und Schwefelkohlenstofflösungen. Auch SORBY[5] hat in Benzol- und Schwefelkohlenstofflösungen eine Spaltung von Band I gesehen und giebt gleichzeitig einen Grund an, weshalb dieselbe Erscheinung in alkoholischer Lösung nicht oder nur schwierig bemerkbar werde. Die beiden Bänder, in welche Band I sich zerfällen lässt, gehören nach seiner Meinung verschiedenen Bestandtheilen des Blattgrüns, seinem blauen und gelben Chlorophyll in der Art an, dass der nach der weniger brechbaren Seite gelegene Theil von Band I durch das erstere, der nach der brechbareren Seite gelegene Theil durch das zweite zu Stande komme. Da nun der Streifen des gelben Chlorophylls in einer alkoholischen Lösung beobachtet, nach SORBY doppelt so breit und halb so schwarz erscheint, wie in einer Benzol- oder Schwefelkohlenstofflösung, so wird er in diesem Fall theilweise mit dem Band I

[1] KRAUS, *Chlorophyllfarbstoffe* S. 32.
[2] SCHOENN, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 9. Bd. S. 327.
[3] GERLAND u. RAUWENHOFF, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 143. Bd. S. 233.
[4] PRINGSHEIM, *Monatsber. d. Berl. Akad.* 1874 S. 628.
[5] SORBY, *Proceedings of the Roy. Soc. of London* 21. Bd. S. 453 u. f.

des blauen Chlorophylls coincidiren, und dann nur als ein schattenartiger nicht durch einen Helligkeitsstreifen getrennter Anhang an dieses hervortreten. Ein derartiger scharf abgesetzter, aber niemals getrennter schattenartiger Anhang an Band I ist auch KRAUS[1] im Spectrum lebender Blätter aufgefallen. Der Letztere erklärt übrigens die Erscheinung der Duplicatur für eine subjective durch Contrastwirkung hervorgerufen. Sie tritt auf, wenn man den schwarzen Streifen, sobald er eine ziemlich ansehnliche Breite erreicht hat, genauer und längere Zeit mit dem Auge fixirt, verschwindet aber sofort, sobald man wegsieht. In der That muss es auffallen, dass die Zwei- oder Dreitheilung gerade in dickeren Schichten hervortritt. Da mit dem Wachsen der absorbirenden Schicht nur immer mehr Licht hinweggenommen werden muss, so kann natürlich die Erscheinung auf keinem Fall darauf beruhen, dass eine Stelle, die früher dunkel war, wieder absolut heller wird. Sie kann höchstens relativ wieder heller werden, sofern das Absorptionsvermögen der nächstliegenden Strahlen mit wachsender Dicke der Schicht in stärkerem Verhältniss wächst, wie das Absorptionsvermögen derjenigen Strahlen, welche der heller erscheinenden Stelle zukommen.

2. Veränderungen in der Lage der Absorptionsstreifen. Die Lage der Bänder im Absorptionsspectrum des unzersetzten Chlorophylls ist keine ganz constante, sondern erleidet Verschiebungen, deren Grösse und Richtung abhängig ist von der Natur des Lösungsmittels. Diese anfänglich so auffallende, aber von allen genaueren Beobachtern constatirte Thatsache hängt, wie A. KUNDT[2] auf theoretischem Wege gefunden, mit dem Dispersionsvermögen des Lösungsmittels zusammen. Es rücken nämlich die Absorptionsstreifen ganz allgemein um so weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin, je grösser die Dispersion des zugesetzten nicht absorbirenden Mittels ist. Zur experimentellen Bestätigung dieses Satzes setzte KUNDT zu gleichen abgemessenen Mengen eines Chlorophyllauszugs die gleichen Mengen folgender Substanzen:

Aether,	von	der	Dichte	0,713
Alkohol,	„	„	„	0,793
Chloroform,	„	„	„	1,500
Benzol,	„	„	„	0,865
Cassiaöl,	„	„	„	1,035
Schwefelkohlenstoff,	„	„	„	1,293

Diese Substanzen sind in vorstehender Tabelle so geordnet, wie ihr Dispersionsvermögen vom Aether bis zum Schwefelkohlenstoff zunimmt. Es wurde nun die Lage der Mitte von Band I genau bestimmt, wobei sich ergab, dass dieselbe um so mehr nach dem rothen Ende sich verschoben zeigte, je tiefer das zugesetzte Lösungsmittel in der obigen Tabelle stand, d. h. also, je grösser dessen Dispersionsvermögen war. Mit diesen Beobachtungen KUNDT's stimmen andere völlig überein. E. ASKENASY[3] fand Verschiebung der Bänder nach Roth in der Reihenfolge

[1] KRAUS, *loc. cit.* S. 30.
[2] KUNDT, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 1874, Jubelband S. 615.
[3] ASKENASY, *Bot. Zeitg.* 1867, S. 228.

Alkohol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff; auch nach SORBY und KRAUS liegen die Bänder dem rothen Ende viel näher, wenn man eine Schwefelkohlenstofflösung betrachtet, als wenn eine alkoholische oder ätherische Lösung dem Versuche unterworfen wird. Da im Allgemeinen Substanzen mit grösserem Dispersionsvermögen auch eine grössere Dichte besitzen, so erklärt sich hieraus, wie KRAUS aus diesen Beobachtungen zu der Annahme gelangte, es sei die Lage der Bänder abhängig von der Dichte des Lösungsmittels. Ein Blick auf die Stellung des Chloroforms in der vorstehenden Tabelle belehrt, dass diese Annahme factisch falsch ist.

Mit dem KUNDT'schen Satz hängen jedenfalls noch die Verschiebungen der Bänder durch Temperaturerhöhung zusammen, die von einigen Forschern beobachtet worden sind. Da mit steigender Temperatur die Dispersion einer Flüssigkeit abnimmt, so werden also, wenn man die Absorptionsspectra einer und derselben Lösung bei verschiedenen Temperaturen mit einander vergleicht, bei höherer Temperatur die Bänder mehr nach dem blauen Ende verschoben erscheinen, als bei niedriger Temperatur. Diese Erwartung wird durch einen Versuch ASKENASY's[1] bestätigt, der beim Kochen einer Lösung von Chlorophyll in fetten Oelen ganz deutlich eine Verschiebung des Maximums von Band I nach der brechbareren Seite beobachten konnte. Möglich, dass auch das Undeutlichwerden und gänzliche Verschwinden gewisser Bänder und Wiedererscheinen derselben in der Kälte, welches nicht nur an dem Spectrum der Farbstoffe der Chlorophyllgruppe zuweilen gesehen worden ist, mit der durch Temperaturerhöhung veränderten Dispersion der Lösung im Zusammenhang steht.

3. Die Fluorescenz des Chlorophylls. In naher Beziehung zu der Fähigkeit des Blattgrüns, gewisse Lichtstrahlen zu absorbiren, steht seine Fluorescenz. Wird eine Lösung desselben von Sonnen-, Tages- oder Kerzenlicht beleuchtet, so zeigt sie einen eigenthümlich blutrothen Schimmer, welcher besonders lichtstark hervortritt, wenn man das einfallende Licht mittels einer Linse auf der Glaswand des Gefässes oder auf der Oberfläche der Flüssigkeit concentrirt. Es hat dann den Anschein, als ob die an sich grüne Flüssigkeit mit rothem Licht selbst leuchte. Je concentrirter die Flüssigkeit ist, desto weniger tief dringt der rothe Schimmer in der Flüssigkeit vor, desto mehr beschränkt er sich auf die Oberfläche.

Die genauere Untersuchung des Phänomens hat 1) die genaue Bezeichnung der Strahlen, welche die Fluorescenz erregen und 2) die spectroskopische Untersuchung des von dem fluorescirenden Körper ausgestrahlten Lichts ins Auge zu fassen. Eine genaue Untersuchung dieser Fragen bezüglich des Chlorophylls verdankt man E. HAGENBACH[2] und E. LOMMEL.[3]

---

[1] ASKENASY, *loc. cit.* S. 228.
[2] HAGENBACH, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 141. Bd. S. 245.
[3] LOMMEL, *ibid.* 143. Bd. S. 568.

Lässt man ein reines Spectrum auf die Oberfläche einer Blattgrünlösung fallen, so sieht man nach HAGENBACH eine prachtvoll blutrothe Fluorescenz, die mit gleichmässiger Farbe, aber sehr abwechselnder Intensität über den grössten Theil des sichtbaren und noch einen Theil des unsichtbaren ultravioletten Spectrums sich erstreckt. Nur das äusserste rothe Ende ist frei davon, aber schon kurz vor der FRAUENHOFER'schen Linie *B* beginnt der rothe Schimmer. Die Ausdehnung des Fluorescenzlichtes entspricht also ziemlich genau der Ausdehnung des Absorptionsspectrums einer concentrirten Chlorophylllösung (Fig. 2 *a*). Wie letzteres von *B* an sich über das ganze Spectrum erstreckt, so beginnt auch das fluorescirende Spectrum bei *B* und dehnt sich über das ganze übrige Spectrum aus, wobei sich indess Maxima und Minima beobachten lassen. Man erkennt nämlich im vollkommensten Fall mit einer frischen Blattgrünlösung auf dem gleichmässig düster rothen Grunde des fluorescirenden Spectrums sechs mehr oder weniger breite Streifen, in welchen die Fluorescenz im erhöhten Grade auftritt. Der erste dieser Fluorescenzstreifen liegt zwischen *B* und *C*, der zweite zwischen *C* und *D*, näher bei *D*, der dritte nahe hinter *D*, der vierte unmittelbar vor *E*, der fünfte und sechste bedecken unmittelbar hinter *F* beginnend den noch übrigen Theil des Spectrums. Die Streifen unterscheiden sich sehr merklich bezüglich der Lichtstärke. Bei Weitem am hellsten ist Streif I, die zweite Stelle nimmt die über eine ziemliche Breite sich erstreckende Fluorescenz VI ein, steht jedoch weit hinter I zurück, die übrigen Streifen folgen etwa in der Reihenfolge V, II, III und IV. Man sieht hieraus also, dass jedem dieser hellen Streifen im fluorescirenden Spectrum genau ein dunkler Streifen im Absorptionsspectrum entspricht, sowohl in Hinsicht der Lage als der Stärke. Den dunkleren Absorptionsstreifen entsprechen die stärkeren Anschwellungen und umgekehrt den helleren Streifen der Absorption die schwächeren Anschwellungen des Fluorescenzlichtes. Es sind also die absorptionsfähigen Strahlen, welche die Fluorescenz erregen und zwar in um so höherem Grade, je grösser ihre Absorptionsfähigkeit ist.

Da später nicht wieder auf die Fluorescenzerscheinungen zurückgekommen werden kann, so sei hier gleich noch erwähnt, dass wie beim frischen Chlorophyll, so auch beim modificirten, Absorptionsspectrum und Fluorescenzspectrum vollkommen sich decken. In dem letzteren tritt bei dem modificirten Chlorophyll ausser den Streifen I—IV noch ein weiterer Streifen zwischen *b* und *F* hinzu, der als IVb bezeichnet werden kann. Dagegen verschwinden die beim Spectrum des frischen Blattgrüns als V und VI bezeichneten Fluorescenzstreifen und machen einem eben solchen continuirlichen Platz, der sich ohne Unterbrechung durch ein Minimum bis in das Ultraviolete hinein erstreckt.

Die Natur der Strahlen, in welche die absorbirten Strahlen umgewandelt sind, wenn sie als Fluorescenzlicht wieder erscheinen, ergiebt sich aus der mit aller Vorsicht zur Abhaltung fremden Lichts ausgeführten prismatischen Analyse desselben. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes zeichnet sich, wie HAGENBACH (*loc. cit.* S. 258) gezeigt hat, dadurch aus, dass es aus nahezu homogenem Licht besteht. Es beschränkt sich auf eine ganz kleine Strecke im Roth und selbst in dieser kleinen

Strecke sind noch auffallende Unterschiede in der Intensität zu bemerken. Gewöhnlich sieht dieses Spectrum aus, wie zwei ungefähr gleich breite rothe an einander liegende Streifen, von welchen der erste weniger brechbare den zweiten bedeutend an Helligkeit übertrifft. Wenn die Spalte des zur Beobachtung dienenden Spectroskops eng ist, sieht man, dass die beiden Streifen nicht ganz an einander stossen, sondern dass sie durch ein schwaches Lichtminimum von einander getrennt sind. Der erste dieser beiden Streifen beginnt mit geringer Intensität kurz vor der FRAUENHOFER'schen Linie *B* und erreicht zwischen *B* und *C* sein Maximum. Der zweite weniger helle dicht an dem ersten anliegende beginnt kurz vor *C* und setzt sich eine kurze Strecke, etwa, aber nicht ganz, um den Abstand *B*—*C* über *C* hinaus nach der brechbareren Seite fort. Aus weiteren Versuchen von HAGENBACH folgt, dass das rothe Fluorescenzlicht des Chlorophylls ganz unabhängig von der Natur des erregenden Lichts immer die gleiche Beschaffenheit hat. Mag man blaues oder rothes Licht als Fluorescenzerreger anwenden, so wird in jedem Fall das Fluorescenzspectrum nur als Ganzes geschwächt, es verbleiben aber seine übrigen Eigenschaften, seine äussere Umgrenzung sowie der starke Intensitätsunterschied seiner beiden Theile vollkommen unverändert.

4. Anormale Dispersion des Chlorophylls. Das Chlorophyll gehört nach A. KUNDT[1] zu denjenigen Körpern, bei welchen sich anormale Dispersion constatiren lässt, eine Eigenschaft, die vermuthlich mit dem Absorptions- und Reflexionsvermögen dieses Farbstoffs im Zusammenhang steht.

5. Identität des Chlorophyllspectrums verschiedener Pflanzen. Bis auf geringfügige Abweichungen wird das Absorptionsspectrum des Chlorophylls von allen Beobachtern übereinstimmend geschildert, trotzdem zur Herstellung der betreffenden Lösungen die verschiedenartigsten meist phanerogamen Pflanzen benutzt worden sind. Es geht aus dieser Uebereinstimmung hervor, dass das untersuchte Chlorophyll trotz verschiedener Abstammung identisch gewesen sein muss. Ausdrücklich mit Rücksicht auf die Frage nach der Identität des Chlorophylls verschiedener Pflanzen hat KRAUS die Spectra einer grossen Anzahl von Mono- und Dicotylen, von Gefässkryptogamen (Farne und Selaginellen), von Moosen (*Marchantia, Ceratodon, Funaria, Bryum*) und von Chlorophyllalgen (*Cladophora, Zygnema stellinum, Conferva, Spirogyra*) untersucht und in allen Fällen nach Lage und Beschaffenheit identische Bänder nachgewiesen. Das Blattgrün aller dieser Pflanzen muss hiernach als identisch angesehen werden. Kleine Abweichungen von dem gewöhnlichen Absorptionsspectrum hat KRAUS im Spectrum der sog. bunten Algen gesehen, die ausser dem im Wasser unlöslichen Blattgrün noch einen im Wasser löslichen Farbstoff enthalten (vgl. S. 26), und PRINGSHEIM[2] in dem des Florideen- und Fucaceen-Grüns, in welchen gleichfalls ausserdem ein in wässrige Lösung übergehendes Pigment vorkommt. Das Florideen-Grün stellt nach PRINGSHEIM eine leichte wenig abweichende

[1] KUNDT, POGGENDORFF'S *Ann. d. Phys. u. Chem.* 143. Bd. S. 266.
[2] PRINGSHEIM, *Monatsber. d. Berl. Akad.* 1875 S. 745.

Modification des Chlorophylls der Phanerogamen-Blätter dar. Sein Spectrum unterscheidet sich von dem des letzteren durch eine geringe Schwächung der Bänder I, II und III, eine bedeutende Verstärkung des Bandes IV und der Bänder im Blau und Violet, und endlich noch durch das Auftreten eines neuen Absorptionsmaximums, welches, ausgedrückt in Hunderttausendtheilen eines Millimeters, die Wellenlängen 51—49 umfasst, also zwischen den FRAUENHOFER'schen Linien *b* und *F* liegt. Durch diese Abänderungen wird das normale Spectrum des grünen Florideen-Farbstoffs dem des zersetzten Chlorophylls der Phanerogamen ähnlich.

6. Identität des in künstlicher Lösung befindlichen Chlorophylls mit dem lebenden. Die Aufgabe, den Nachweis dieser Identität zu führen, lässt sich bei der Unbekanntschaft mit den sonstigen Eigenschaften des Blattgrüns nur auf spectralanalytischem Wege lösen. Man vergleicht das Spectrum von Chlorophylllösungen mit dem Spectrum von Licht, welches durch ganze Blätter, beziehentlich einzelne lebende Chlorophyllkörner hindurch gegangen ist. Berücksichtigt man die Schwierigkeit der Untersuchung, die hier, wo es sich um ziemlich undurchsichtige Objecte wie ganze Blätter mit sehr heterogenem Inhalt handelt, zum Gelingen sehr helles Licht und lichtstarke Apparate verlangt, so kann es nicht auffallen, dass die Resultate einzelner Beobachter etwas mehr auseinander gehen, namentlich was die schwächeren Linien im Chlorophyllspectrum anlangt. Die Aufgabe ist übrigens wichtig, weil die Untersuchung des gelösten Chlorophylls nur dann ein allgemeineres Interesse beanspruchen darf, wenn man den Beweis zu führen im Stande ist, dass der in Lösung gehende Farbstoff nicht etwa ein durch Behandlung mit den Lösungsmitteln entstandenes Zersetzungsproduct des lebenden Chlorophylls, sondern mit diesem selbst wirklich chemisch identisch ist. Aus diesem Gesichtspunkte ist die Aufgabe namentlich sehr gründlich von KRAUS in Angriff genommen worden, der sich des zu diesem Zweck vollkommensten Instrumentes, eines SORBY-BROWNING'schen Mikrospectralapparates, bediente.[1]

Mit Hülfe dieses Apparates sieht man nach KRAUS nicht nur bei Sonnenlicht, sondern auch bei diffusem Licht und Gaslicht das Band I als einen starken, wie in der Lösung tief schwarzen Streifen, der nach der weniger brechbaren Seite scharf begrenzt ist, gegen *C* hin dagegen einen grauen Anhang zeigt, der etwa die Breite, wie das schwarze Band selbst, besitzt. Es sieht aus, wie KRAUS bemerkt, als ob das Band I aus zwei combinirt sei, dem gewöhnlichen tief schwarzen und einem schwächeren grau erscheinenden. Eine Trennung dieses Bandes von dem schwarzen ist indess so wenig wahrzunehmen, als etwa eine tiefere Schwärze in der Mitte desselben oder Abnahme derselben gegen den linken Rand hin. Lässt man stärkeres Licht auffallen, so verschwindet der graue Theil und der schwarze bleibt allein zurück. Im weiteren Raume sind klar und deutlich die Bänder II, III und IV vorhanden, aber auffallend schwächer als bei einer Lösung der Fall scheint, die etwa Band I und die End-

[1] Die Beschreibung dieses Apparates siehe bei KRAUS, *Chlorophyllfarbstoffe* S. 1.

absorption in der gleichen Stärke zeigen würde. II erscheint stärker als III und dieses wieder als IV, doch sind die gegenseitigen Unterschiede nicht so auffallend. Im zweiten Theile gewahrt man sehr deutlich vor und auf *F* ein Band, das dem Band V der Lösung entspricht, hinter diesem eine schwache Erhellung mit durchschimmerndem Blau, und darauf totale Endabsorption. Verstärkt man die absorbirende Schicht, indem man zwei oder mehrere Blätter auf einander legt, so erscheint Band I schwarz und so breit als im ersteren Falle sammt dem grauen Anhang; der letztere fehlt. Zwischen ihm und dem stark hervortretenden zweiten ist das Licht ziemlich verdunkelt, zwischen II und III einerseits, diesem und IV andererseits stark erleuchtet, dagegen hinter IV auffallend düster, zwischen *E* und *b* tritt allmählich totale Absorption ein. Bei noch stärkeren absorbirenden Schichten bleibt nur das Roth vor dem Band I und das Grün zwischen III und IV sichtbar.

Mit diesen Angaben von KRAUS stimmen im Wesentlichen die Beobachtungen von SACHS[1], STOCKES[2], ASKENASY[3], SCHOENN[4], GERLAND und RAUWENHOFF[5], und GERLAND[6]; während von Anderen, namentlich von HAGENBACH[7] und LOMMEL[8], in dem Absorptionsspectrum verschiedener Blätter (*Phrynium setosum* bei LOMMEL, von KRAUS ebenfalls, aber mit entgegesetztem Erfolg beobachtet) nur der Streifen I und die mehr oder minder nach der weniger brechbaren Seite vorgeschobene Endabsorption aufgefunden werden konnte. Die Absorptionsstreifen II, III und IV, welche die Lösung zeigt, sind, wie LOMMEL behauptet, nicht vorhanden. Man hat beim lebenden Chlorophyll kräftige Absorption nur im Roth zwischen *B* und *C* und im Violet; sogar Grün, Blau und ein Theil des Violet bleiben, wenn auch verdunkelt, noch sichtbar bis jenseits der Mitte von *F* und *G*, erst von hier an herrscht völliges Dunkel. Diese auffallend weit zurückgeschobene Endabsorption rechtfertigt die Vermuthung, dass das so abweichende Resultat LOMMEL's durch die Wahl allzu dünner absorbirender Schichten entstanden sein möge.

In einem Punkt dagegen unterscheidet sich das Spectrum des lebenden Chlorophylls von dem seiner alkoholischen Lösung sehr bestimmt. Die Lage der Bänder ist nach der weniger brechbaren Seite ziemlich stark verschoben. Hierin stimmen KRAUS, HAGENBACH und SORBY überein. Nach dem, was man bis jetzt über die Ursache der Lageveränderung weiss, muss man also sagen, dass innerhalb der Pflanze die Farbstoffmoleküle in einem Medium von starkem Dispersionsvermögen vorkommen müssen. Kocht man nach SORBY normale gesunde Blätter kurze Zeit mit Wasser, so findet man nachher das Band I etwas weiter von dem rothen Ende fortgeschoben, wie SORBY annimmt, weil sich Fett oder Wachs mit

---

[1] SACHS, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 43. Bd. I. Abth. S. 277.
[2] STOCKES, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 1854, IV. Erg.-Bd. S. 217.
[3] ASKENASY, *Bot. Zeitg.* 1867 S. 228.
[4] SCHOENN, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 9. Bd. S. 327.
[5] GERLAND u. RAUWENHOFF, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 143. Bd. S. 233.
[6] GERLAND, *ibid.* S. 604.
[7] HAGENBACH, *ibid.* 141. Bd. S. 272.
[8] LOMMEL, *ibid.* 143. Bd. S. 579.

dem Chlorophyll verbinden. Die Verschiebung nach der brechbareren Seite ist indess in diesem Fall nicht so gross, als wenn man Chlorophyll wirklich in den gewöhnlichen fetten Oelen löst.

Das in der lebenden Pflanze befindliche Chlorophyll unterscheidet sich auch bezüglich der Fluorescenzerscheinungen von dem gelösten. Entwirft man auf einem Blatt unter den geeigneten Vorsichtsmaassregeln ein Spectrum, so zeigt sich keine Spur von Fluorescenz, doch tritt dieselbe nach HAGENBACH augenblicklich ein, wenn man einige Tropfen Schwefeläther darauf giesst. Dem Chlorophyll fehlt also diese Eigenschaft, so lange es im natürlichen Zustand sich befindet.[1]

Diejenigen Strahlen, welche vom Chlorophyll lebender Blätter absorbirt werden, müssen also innerhalb derselben eine andere Verwendung finden, als im gelösten Blattgrün, wo sie, wie früher erwähnt, als Fluorescenzlicht niederer Brechbarkeit wieder sichtbar werden. Es ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass die im lebenden Chlorophyll verschwindenden Aetherschwingungen zur chemischen Arbeit verwendet würden. Diese Auffassung ist indess unhaltbar, seitdem man auf anderem Wege die sichere Ueberzeugung gewonnen hat, dass die Strahlen grösster chemischer Leistungsfähigkeit durchaus nicht mit denen grösster Absorptionsfähigkeit zusammenfallen.

7. Das Spectrum des festen Chlorophylls, welches man erhält, indem man durch eine auf einer Glasplatte eingetrocknete Farbstofflösung Licht hindurchgehen lässt, ist gleichfalls von HAGENBACH untersucht. Derselbe fand das Spectrum vollständig übereinstimmend mit dem von ihm beobachteten Blattspectrum, d. h. es liess sich ebenfalls nur Band I und die totale Endabsorption wahrnehmen. Das feste Chlorophyll zeigt ebenfalls keine Spur von Fluorescenz.

DIE ENTMISCHUNG DES CHLOROPHYLLS.

§ 3.

Die bisher besprochenen optischen Eigenschaften gelten für den grünen Farbstoff der Gewächse beziehentlich dessen durch passende Lösungsmittel hergestellte Auflösung. Es fragt sich nun, rührt die grüne Farbe, die wir beobachten, von einer einzigen grün gefärbten chemischen Verbindung her, oder sind es mehrere Farbstoffe, die gemeinsam und innig gemengt in der Pflanze vorkommend, und mit gleichem Lösungsvermögen begabt, durch ihr Zusammenwirken erst den Eindruck des Grün hervorrufen. Nach den Erfahrungen, die man über die leichte Umwandlungsfähigkeit des Chlorophylls in anders gefärbte Substanzen hat, ist die letztere Ansicht sogar die wahrscheinlichere. Man wird sich das Blattgrün doch kaum innerhalb der Pflanze als todte Masse zu denken haben, die vollständig unberührt bleibt von den in ihrer nächsten Nähe verlaufenden chemischen Processen, und wenn dies der Fall, so lässt sich

[1] Vgl. jedoch N. J. C. MUELLER, *Bot. Untersuchg.* Hft. 1, Heidelberg 1871, welcher an Blättern doch Fluorescenzerscheinungen beobachtet zu haben scheint.

im Chlorophyllkorn das normale gleichzeitige Vorkommen gefärbter Substanzen erwarten, die sich zu einander wie Muttersubstanz und Derivat verhalten. Die Aufgabe, entweder die Individualität des grünen Farbstoffs, den wir Chlorophyll nennen, nachzuweisen, oder seine zusammengesetzte Natur und hiernach die Componenten darzuthun beziehentlich gesondert aufzuweisen, gestaltet sich indess aus leicht begreiflichen Gründen zu keiner leichten. Es handelt sich in jedem Fall um ihrer Natur nach so gut wie unbekannte chemische Verbindungen, von denen nach ihrem Verhalten in der Natur und im Laboratorium nur das feststeht, dass sie durch verhältnissmässig leichte chemische Eingriffe tief greifende Veränderungen erfahren, und es handelt sich um Substanzen, die nur mit grossen Schwierigkeiten und immer nur in verhältnissmässig geringen Mengen zu beschaffen sind. Bei alledem sind endlich die immer noch charakteristischsten Unterscheidungsmerkmale in dieser Klasse von Farbstoffen, die Absorptionsspectren, so abhängig von secundären Umständen, von Concentration der Lösung und Dicke der Schichten, von dem Lösungsmittel selbst, dass wenigstens geringfügige Aenderungen in ihnen nur mit grosser Vorsicht zur Diagnose benutzt werden können. Unter diesen Umständen kann es nicht auffallen, dass die Meinungen über die ganze Frage von einem gewissen Punkt aus noch weit auseinander gehen: Man ist wohl allgemein darüber einig, dass in dem Chlorophyllkorn mehrere Farbstoffe neben einander bestehen, und dass demgemäss der daraus ausziehbare Farbstoff, Chlorophyll genannt, ein Gemenge mehrerer Farbstoffe darstellt, aber über die Zahl, die Beschaffenheit, die Beziehungen dieser das Chlorophyll componirenden Farbstoffe sind die Ansichten durchaus getheilt. Eine Folge dieses Umstandes ist die auf dem Gebiet herrschende Verwirrung der Bezeichnung.

Nach dem, was eben über die leichte Veränderlichkeit des Chlorophylls gesagt worden ist, wird es erklärlich sein, dass hier die älteren Arbeiten von Fremy, E. Filhol, F. V. Jodin und Anderen übergangen werden müssen, trotzdem der Erstgenannte eigentlich den ersten Anstoss zur Untersuchung der Chlorophyllcomponenten gegeben hat. Diese Forscher benutzten zur Zerlegung des Chlorophylls stärkere oder schwächere Säuren und haben aus diesem Grunde, wie man jetzt sagen muss, höchstens Zersetzungsproducte der Gemengtheile des Chlorophylls, nicht diese selbst in unverändertem Zustand, isolirt. Es wird daher auf diese Arbeiten erst später bei den Zersetzungen § 4 zurückzukommen sein.

Der Erste, der den Nachweis der Präexistenz mehrerer Farbstoffe in dem alkoholischen Extract grüner Gewächse in einer Weise geführt hat, die jeden Verdacht einer eingetretenen Zersetzung ausschliessen muss, ist N. J. C. Mueller.[1] Derselbe beobachtete, dass beim Verdunsten einer weingeistigen Chlorophylllösung in einer Porcellanschale die Lösung verschiedenfarbige Ringe absetzt. Die äusserste Umgrenzung der verdunstenden Lösung bildet ein äusserst schmaler gelber Ring, dann folgt ein blaugrüner, endlich eine rein grüne Kreisfläche. Hiernach unterschied Mueller drei Pigmente als im Chlorophyll präexistirend. Dieser leicht

[1] N. J. C. Mueller, Pringsheim, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 7. Bd. S. 200.

zu wiederholende Versuch zeigt deutlich die Anwesenheit mehrerer Farbstoffe von ungleicher Löslichkeit im Extract, obwohl an eine nur einigermassen vollständige Trennung der einzelnen bei dieser nur einmaligen fractionirten Abscheidung natürlich nicht zu denken ist.

Wie F. A. HARTSEN[1] in einer kurzen Notiz veröffentlicht hat, erhält man bei dem gleichen Versuch öfters einen gelben Körper im krystallisirten Zustand. Speciell werden von dem Genannten folgende Angaben gemacht: Nachdem zerschnittene Blätter durch Alkohol von Wasser befreit und ausgepresst sind, giesst man Alkohol haltenden Aether auf. Man lässt 24 Stunden stehen und presst die Flüssigkeit aus. Lässt man nun dieselbe spontan an der Luft verdampfen, so setzen sich darin neben Chlorophyll kleine sehr schön goldglänzende Kryställchen ab. Es sind Plättchen, welche aus aneinander gefügten Nadeln gebildet sind. Um sie abzusondern, darf man nicht warten, bis die ganze Masse getrocknet ist, weil in diesem Fall die Kryställchen leicht von Fett gelöst werden. Behandelt man aber die Masse, so lange sie noch feucht ist, mit Petroleum oder mit kochender Kalilauge, so lösen diese Mittel das Chlorophyll, während die Krystalle des gelben Farbstoffs, von HARTSEN Chrysophyll genannt, zurückbleiben. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisiren aus Aether oder kochendem Alkohol. HARTSEN erhielt sein krystallisirtes Chrysophyll aus *Potamogeton densus, Ulmus sp., Hedera Helix, Mercurialis perennis* und *Aesculus Hippocastanum*. Eine nähere Untersuchung der Substanz ist nicht vorgenommen worden. Vielleicht hat man es hierbei mit einem gelb gefärbten Glukosid (Thujin, Quercitrin) zu thun.

KRAUS, SORBY, WIESNER und Andere haben auf Grund der Löslichkeitsunterschiede der Bestandtheile des Chlorophylls in verschiedenen Lösungsmitteln die Trennung derselben versucht. KRAUS wendet zu diesem Zweck Benzol an, das er nicht weiter als durch „das in den Apotheken käufliche" bezeichnet. Schüttelt man eine alkoholische Lösung von Chlorophyll mit diesem Benzol, so sondert sich dann die Flüssigkeit in zwei Schichten, in eine unten stehende alkoholische Lösung und eine darüber stehende Benzollösung von einem Grün, das einen deutlichen Stich ins Blaue besitzt. Dieselbe Trennung beider Farbstoffe geht, wenn auch langsamer, vor sich, sobald man die alkoholische Chlorophylllösung vorsichtig mit Vermeidung von Erschütterung mit Benzol überschichtet. Man erkennt dann schon nach wenigen Stunden deutlich, dass der blaugrüne Farbstoff in das Benzol übertritt, und dieses grün färbt, während in demselben Masse die Farbe der unten stehenden alkoholischen Lösung gelblicher wird. Nach längerer Zeit ist die Trennung vollendet, man hat dann oben die intensive blaugrüne Benzollösung, unten die reine goldgelbe alkoholische Flüssigkeit. In den meisten Fällen wird man selbstverständlich die Beschleunigung der Trennung durch Umschütteln vorziehen. Man wendet hierzu nach KRAUS etwa die doppelte Menge der Chlorophylllösung von Benzol an, schüttelt stark um, und hebt die Benzollösung, nachdem sie sich abgeschieden, sofort ab. Um die gelbe Weingeistlösung völlig rein zu bekommen, muss dieselbe mehrmals mit Benzol

[1] HARTSEN, *Chem. Central-Bl.* 1872 S. 525, 1875 S. 613.

geschüttelt werden, doch soll selten mehr als 2—3 Mal nöthig sein. Die völlige Entfernung des blaugrünen Farbstoffs aus der alkoholischen Flüssigkeit erkennt man an der goldgelben Farbe, die im auffallenden Licht nicht die geringste Fluorescenz und im durchfallenden Licht keine Spur mehr von Band I entdecken lässt. Von einer solchen Flüssigkeit scheidet sich beim Schütteln mit frischen Mengen Benzol letzteres vollständig wasserhell, ebenfalls ohne Fluorescenz oder Band I zu zeigen, wieder ab.

Hiernach unterscheidet nun KRAUS zunächst zwei Farbstoffe als Gemengtheile des Chlorophylls, 1) einen goldgelben in der weingeistigen Lösung zurückbleibenden, den er Xanthophyll nennt, und 2) einen blaugrünen aus der weingeistigen Lösung in die Benzollösung übergehenden, den er als Kyanophyll bezeichnet. Von beiden Farbstoffen lässt es übrigens KRAUS dahingestellt, ob sie als wirkliche chemische Individuen oder als bis jetzt noch unzerlegbare Gemenge weiterer Farbstoffe anzusehen seien. Für das Gemenge beider, also den natürlich vorkommenden grünen Farbstoff, behält KRAUS den Namen Chlorophyll bei. Statt des Benzols lassen sich, wie WIESNER[1] fand, noch eine Reihe anderer Substanzen: die Homologen des Benzols, ätherische Oele aus der Gruppe der Terpene (Terpentinöl, Rosmarinöl), ätherische Oele von anderer Zusammensetzung, wie das sog. Wintergreenöl, ferner Schwefelkohlenstoff, endlich viele trocknende und nicht trocknende fette Oele, wie Nussöl, Ricinusöl, Rapsöl etc., mit gleichem Erfolg anwenden. Der blaugrüne Bestandtheil tritt in die aufgeführten Lösungsmittel über, der gelbe Bestandtheil bleibt in dem Alkohol. Für den letzteren adoptirt WIESNER den Namen Xanthophyll, während er den ersteren (Kyanophyll, KRAUS) schlechthin Chlorophyll nennt. Das Gemenge beider, den natürlichen Farbstoff, nennt WIESNER Rohchlorophyll.

Die Trennung beider Gemengtheile des Chlorophylls ist mir weder in derselben Weise noch mit ganz denselben Hülfsmitteln gelungen, wie KRAUS. Da Benzol sich in allen Verhältnissen mit Alkohol mischt, so konnte natürlich von vornherein nur von stark wasserhaltigem Alkohol die Rede sein. KRAUS selbst hat es unterlassen, die nöthigen Angaben über die Verdünnung des Alkohols zu machen. Nach M. KONRAD[2] erhält man die von KRAUS angegebene Reaction erst, wenn man Alkohol anwendet, der weniger als 65 p. C. enthält. Setzt man aber vorsichtig Wasser zu, so erhält man, wie dies auch KRAUS gesehen, beim Schütteln eine trübe milchige Flüssigkeit, und das Benzol will nicht aus dem Weingeist weichen. Man muss dann wieder Alkohol zusetzen, um die Klärung herbeizuführen. Bessere Resultate erhält man, wenn man statt des Benzols das sog. Benzin aus Petroleum anwendet. Ich benutzte ein solches unter dem Namen „leichtes Benzin" käufliches von dem Sp. G. 0,714 bei 14° C. Eine solche Flüssigkeit mischt sich schon mit Spiritus von 0,834 Sp. G. = 90° Tr. nur wenig. Schüttelt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit diesem Benzin, so sondert sich die Masse fast

[1] WIESNER, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 69. Bd. I. Abth. S. 15.
[2] KONRAD, *Flora* 1872 S. 397.

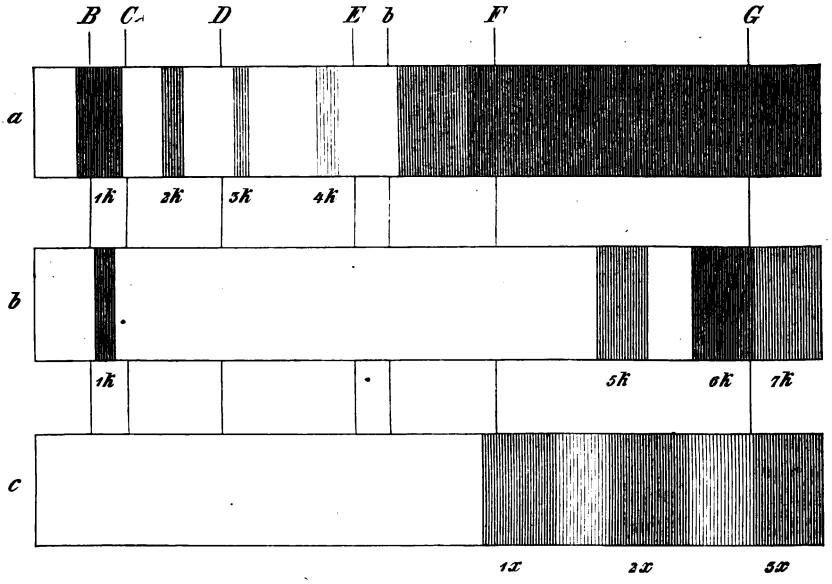
augenblicklich in eine oben schwimmende dunkelgrün gefärbte Benzinlösung und eine unten sich absetzende alkoholische Lösung, deren Farbe im Vergleich zu der ersteren entschieden gelb ist. Hebt man die Benzinlösung ab und wiederholt man den Versuch mit frischem Benzin, so ist das Resultat das gleiche. Man kann so 5—6 Mal mit immer erneuten Quantitäten Benzin schütteln und erhält immer eine im Vergleich mit der unteren alkoholischen Lösung deutlich grün gefärbte obere Schicht. Es ist aber nicht möglich, aus der ersteren das Band I zu entfernen. Bei Betrachtung nur einigermassen starker Schichten, 2—3 Ctm., tritt dasselbe immer deutlich und stark hervor. Setzt man das Schütteln mit Benzin aber noch weiter fort, so kehrt sich endlich das Verhältniss sogar um. Man erhält eine aufschwimmende rein gelbliche Benzinlösung, mit welcher im Vergleich die alkoholische Flüssigkeit deutlich grüngelb erscheint, und es lässt sich dann in der Benzinlösung von Band I nichts mehr beobachten, während dasselbe in der unteren weingeistigen Lösung noch deutlich und stark vorhanden ist. Ein noch länger fortgesetztes Schütteln mit Benzin ändert an diesem Verhältniss nichts weiter. Man kann sich dieses Verhalten nur in einer Weise erklären: Beide Farbstoffe, der grüne und der gelbe, sind in Benzin löslich, der erstere aber in höherem Grade, der letztere in geringerem. Es wird daher anfangs verhältnissmässig viel mehr von dem grünen Farbstoff in die Benzinlösuug übergehen, wie von dem gelben. Nach längerem Schütteln werden die Bedingungen aber hierzu ungünstiger. Wie das Benzin etwas von dem Alkohol der Chlorophyllösung, so wird dieser umgekehrt etwas von dem Benzin aufnehmen und sich daran anreichern, damit steigt aber auch das Lösungsvermögen der ursprünglich rein alkoholischen Flüssigkeit für den grünen Farbstoff, während andererseits dasjenige für den gelben sinkt. Sind nun von dem ersteren überhaupt nur noch geringe Quantitäten in der Lösung, so kann der Punkt kommen, wo von diesem nur Spuren an Benzin abgegeben werden, so dass sie gegen die allerdings auch nur geringen Mengen des in das Benzin übergehenden gelben Farbstoffs, der im Alkohol noch reichlich vorhanden ist, vollständig verschwinden. An eine durchgreifende Trennung beider Farbstoffe ist natürlich so lange nicht zu denken, als man nicht ein Mittel kennt, in welchem der eine leicht löslich, der andere unlöslich ist. Mit Substanzen wie Benzol, Benzin u. a., in welchen dieser löslich, jener nur löslicher ist, wird man reine Präparate in diesem Fall niemals darstellen können.

Eine andere Frage ist, ob die beiden Farbstoffe sich wenigstens in einem solchen Grad von Reinheit gewinnen lassen, dass man ausser dem schon dem blossen Auge sichtbaren Unterschied der Färbung noch andere charakteristische Merkmale anzugeben im Stande ist. Diese Frage wird von KRAUS bejaht, nach ihm lassen sich beide Farbstoffe sehr scharf durch gewisse feinere optische Kennzeichen, Fluorescenz und Absorptionsvermögen unterscheiden. In der That ist der Unterschied in dieser Beziehung auffallend. Wir geben hier die Beobachtungen an Benzinlösungen von Xanthophyll und Kyanophyll, die in der oben geschilderten Weise gewonnen worden sind. Die Anwendung eines und desselben Lösungsmittels für beide Farbstoffe muss wenigstens den Fehler,

der durch das verschiedene Dispersionsvermögen verschiedener Flüssigkeiten sonst verursacht werden kann, beseitigen.

Das Xanthophyll zeigt in möglichst reinem Zustand keine Fluorescenz. Bei Concentrationen, die durch die klare und deutliche Sichtbarkeit der Bänder möglichst definirt sind, sieht man im Absorptionsspectrum der Benzinlösung von Band I des Chlorophylls keine Spur. Dagegen treten im brechbareren Theil drei schöne, in Fig. 3*c* mit 1*x*, 2*x* und 3*x* bezeichnete Absorptionsbänder hervor, von welchen das erste noch etwas vor *F* beginnt, das zweite in der Mitte zwischen *F* und *G* liegt, und das

Fig. 3.



Absorptionsspectra des Kyanophylls u. Xanthophylls (*Allium ursinum*),
a. Kyanoph. conc., b. desgl. verd., c. Xanthoph. verd.

dritte endlich von *G* an das Ende hinwegnimmt. Diese Streifen sind gleich dunkel, der mittelste von ihnen ist der breiteste.

Die auch in sehr verdünntem Zustand noch deutlich grüne Kyanophylllösung besitzt eine starke Fluorescenz, nach KRAUS stärker als Chlorophyll, aber nicht in dem arteriellen Blutroth wie dieses, sondern mehr carminroth. Das Spectrum der Benzinlösung im concentrirten Zustand ist von dem einer gewöhnlichen Chlorophylllösung nicht zu unterscheiden (vergl. Fig. 3*a*). Der ganze erste Theil von Roth bis Grün ist ganz wie dort von vier Bändern eingenommen (mit 1*k*—4*k* bezeichnet), die nach Bau, relativer Stärke und Lage genau mit denen des unentmischten Chlorophylls übereinstimmen. Auch die Endabsorption der concentrirten Kyanophylllösung ist ganz der entsprechenden Blattgrün-

lösung gleich. Sie beginnt schattenartig bereits kurz hinter *b* und wird noch vor *F* total. Das Charakteristische, vom Spectrum des Chlorophylls Abweichende tritt erst hervor, wenn man die Lösung so weit verdünnt hat, dass die Streifen der weniger brechbaren Seite bis auf 1*k* verschwunden sind. Ich habe dann in Uebereinstimmung mit KRAUS Folgendes gesehen (vergl. Fig. 3*b*): Ausser Band 1*k*, welches schmäler, aber sonst schwarz und scharf abgeschnitten erhalten ist, liegt in der Mitte zwischen *F* und *G* ein leichter, schlecht begrenzter Schatten (5*k*). Derselbe ist nach Stärke und sonstiger Beschaffenheit nicht im Entferntesten zu vergleichen mit einem zweiten starken, schwarzen Band, welches im letzten Dritttheil *F G* beginnend mit *G* endigt (6*k*). Hinter dieser Linie und im Vergleich mit ihr erscheint der brechbarste Theil des Spectrums hinter *G* nur grau (7*k*). Nach KRAUS lässt sich nun darthun, dass das Spectrum des Chlorophylls eine Combination aus dem Spectrum dieser beiden Farbstoffe ist, und zwar ergiebt sich bei Vergleichung des ersteren mit den beiden letzteren Folgendes: Die vier Absorptionsbänder I—IV des Chlorophylls gehören dem blaugrünen Bestandtheil, Kyanophyll an, da dessen Bänder 1*k*—4*k* vollständig den ersteren entsprechen. Die Absorption V des Chlorophylls wird durch das Band 1*x* des gelben Farbstoffs allein hervorgerufen, dagegen gehört Band VI sowohl dem gelben als grünen Farbstoff an. Die in Fig. 3*b* und *c* mit 2*x* und 6*k* bezeichneten Bänder des Kyanophylls und Xanthophylls fallen nämlich in der Mischung beider Farbstoffe zum Theil auf einander, derart, dass der nach der brechbareren Seite liegende Theil des Chlorophyllbandes VI von dem Band 6*k* des Kyanophylls, und der nach der anderen Seite liegende Theil von dem Band 2*x* des Xanthophylls gebildet wird. Ebenso kommt natürlich die Endabsorption, Band VII des Chlorophylls, durch Zusammenwirken beider Bestandtheile zu Stande. Dagegen wird der Schatten, welcher im Kyanophyllspectrum in der Mitte zwischen *F* und *G* liegt, Band 6*k*, nur zwischen den Bändern V und VI des Chlorophylls bemerkbar, wo er aber im Vergleich mit den starken Bändern, zwischen denen er liegt, nur als leichte Verdunkelung empfunden wird.

Diese Zusammensetzung des Blattgrüns aus mindestens zwei Farbstoffen, dem Kyanophyll und Xanthophyll, lässt sich nun nach KRAUS bei allen Pflanzen nachweisen, die eine Färbung von der Nüance des Grasgrün haben.[1] Geringe Abweichungen hat KRAUS bei gewissen buntgefärbten Zellkryptogamen constatiren können, und jedenfalls würde auch das Florideen- und Fucoideen-Grün von PRINGSHEIM (vergl. S. 17), im Sinne der KRAUS'schen Auffassung ausgedrückt, durch eine abweichende

[1] Unterschiede in dem quantitativen Verhältniss beider Farbstoffe kommen nach DRUDE bei *Neottia Nidus avis* vor (vgl. *Biologie v. Monotropa Hypopitys u. Neottia* S. 22). Ein alkoholischer Auszug dieser Pflanze zeigt schon dem blossen Auge eine merklich hellgrüne Farbe. Betrachtet man eine Lösung, die so verdünnt ist, dass sie Band II—IV nicht, und selbst Band I nicht völlig schwarz zeigt, so sieht man doch schon die Xanthophyllbänder zu einem breiten und tiefschwarzen Streifen verflossen. Das Zurücktreten des Kyanophylls dem Xanthophyll gegenüber, welches sich in diesem Verhalten ausspricht, zeigt sich auch, wenn man das Neottia-Blattgrün durch Schütteln mit Benzol in seine Bestandtheile zerlegt.

Beschaffenheit des Kyanophylls und Xanthophylls sich auszeichnen. Schüttelt man einen kochend bereiteten alkoholischen Auszug einer Oscillaria in bekannter Weise mit Benzol, so erhält man sofort wieder zwei verschiedenfarbige Schichten, eine blaugrüne benzolhaltige und eine gelbe alkoholische, welche äusserlich nicht von den entsprechenden aus dem Blattgrün höherer Pflanzen bereiteten Producten zu unterscheiden sind. Einen geringen Unterschied fand KRAUS bei spectralanalytischer Untersuchung. Die blaugrüne Benzollösung des Oscillariafarbstoffs lässt nämlich deutlich und constant eine Verschiebung des Bandes 5*k* erkennen. Dasselbe liegt nicht, wie bei der Benzollösung des Kyanophylls höherer Pflanzen, hinter, sondern mit seiner Mitte auf der Linie *F*. In ähnlicher Weise unterscheidet sich die alkoholische Lösung des gelben Oscillariafarbstoffs von der Lösung des Xanthophylls höherer Pflanzen dadurch dass vor dem ersten Band in Blaugrün noch ein schwächeres und schmäleres angesetzt ist, welches schon mit *E* beginnend kurz hinter *b* sein Maximum erreicht und nach *F* zu wieder abfällt. Das Xanthophyll der Oscillaria zeigt also vier Absorptionsbänder und wird von KRAUS wegen dieser Eigenschaft mit einem besonderen Namen „Phycoxanthin" belegt. Eine Folge der Existenz dieses vierten Bandes ist es, dass bei stärkeren Concentrationen die continuirliche Endabsorption des Phycoxanthins schon bei *E* beginnt. Grosse Aehnlichkeit zeigt das Phycoxanthinspectrum mit dem des später zu erwähnenden Farbstoffs von *Eschscholtzia californica*.

Die Versuche von KRAUS sind von PRINGSHEIM[1] in neuester Zeit, aber mit verschiedenem Resultat, wiederholt worden. PRINGSHEIM bestreitet die Möglichkeit, einen gelben Alkoholantheil herstellen zu können, dem die Bänder der weniger brechbaren Seite fehlen. Bei reicherem Farbstoffgehalt — wenn nämlich bei geringerem Zusatz des zweiten Lösungsmittels der Alkoholantheil noch stark gefärbt erscheint — ist es dem Genannten zufolge gar nicht schwer, das ganze Chlorophyllspectrum bis zum Hervortreten aller sieben Bänder in die Erscheinung zu rufen. Hat man aber durch geeigneten Zusatz von Lösungsmitteln den Alkoholantheil so weit entfärbt, dass er fast farblos erscheint, so lässt die Beobachtung verhältnissmässig sehr dicker Schichten immer noch wenigstens Band I deutlich sichtbar werden. Es fehlen daher die charakteristischen Chlorophyllbänder der ersten Hälfte auch dem gelben Farbstoff niemals, so lange überhaupt der Gehalt einer Lösung an Farbstoff sich auf spectralanalytischem Wege auffinden lässt. PRINGSHEIM konnte bei seinen Versuchen das Chlorophyllband I in dem Alkoholantheil noch länger verfolgen, als die Bänder im Blau, d. h. das erstere wurde noch in Lösungen von so geringem Farbstoffgehalt sichtbar, dass bei ihnen die Bänder in Blau gar nicht mehr hervortraten.

Ebensowenig hat man aber in dem sog. Kyanophyll von KRAUS einen eigenthümlichen Bestandtheil des Chlorophylls vor sich. Wie PRINGSHEIM das Verhältniss auffasst, ist das Kyanophyllspectrum ebenfalls nur das normale Chlorophyllspectrum mit dem Unterschiede, dass die sämmt-

[1] PRINGSHEIM, *Monatsber. d. Berl. Akad.* 1874 S. 628; 1875 S. 745.

lichen Bänder durch die Einwirkung des Lösungsmittels etwas nach der brechbareren Seite verschoben erscheinen. Das Band 5*k* des Kyanophylls (Fig. 3*b*), welches KRAUS für ein diesem Farbstoff eigenthümliches hält, ist also nichts weiter als das nur etwas verschobene Band V des normalen Spectrums, welches in diesem bereits mit *F* beginnt. Derartige Verschiebungen lassen sich auch unter Umständen am unentmischten Blattgrün wahrnehmen. Untersucht man nämlich eine Lösung von Blattgrün in Benzol, die man durch Extraction von im Dunkeln getrockneten Blättern mittels Benzol bereitet hat, so lässt sich namentlich bei den Bändern V, VI und VII eine Verschiebung constatiren, die das Spectrum dem des Kyanophylls ganz ähnlich macht. Unter diesen Umständen kann natürlich PRINGSHEIM auch der Deutung, die KRAUS den einzelnen Bändern des unentmischten Chlorophyllspectrums giebt, nicht beipflichten. Im Uebrigen ist jedoch auch der Erstgenannte der Meinung, dass in dem Blattgrün neben grünen Farbstoffen noch gelbe vorhanden sind, er bestreitet nur die Möglichkeit, sie zu trennen und ihre spectralanalytischen Kennzeichen gesondert anzugeben.

Wir sind in dem Vorstehenden der Auffassung von KRAUS gefolgt, weil es in der That, wenn auch in einer etwas modificirten Weise (vergl. S. 23), möglich ist, einen gelben Farbstoff in Benzinlösung zu erhalten, dem bei den untersuchten Concentrationen die Bänder der weniger brechbaren Seite, namentlich auch Band I, vollständig fehlen, während in der brechbareren Hälfte drei starke schöne Bänder wohlbegrenzt und deutlich sichtbar sind, namentlich gilt dies auch von dem Band auf und hinter *F*. Die Lösung dieses Farbstoffs sieht rein gelb aus. Andererseits lässt sich gleichfalls in Benzinlösung ein auch noch in sehr verdünnter Lösung grün aussehender Farbstoff erhalten, der bei geeigneter Concentration charakterisirt ist durch das Auftreten von Band I, das Fehlen eines Bandes auf *F*, die geringe Intensität des Bandes zwischen *F* und *G*, dagegen durch die Schwärze des Bandes auf *G*, welches in dieser Beziehung nicht bloss die übrigen Bänder desselben Spectrums, sondern auch die des gelben Farbstoffspectrums übertrifft. Wäre das Fehlen oder die geringe Intensität der Bänder von *F* bis *G* lediglich eine Folge zu geringer Concentration oder Schichtenstärke, so könnte andererseits das Band auf *G* im Vergleich mit dem Spectrum des gelben Farbstoffs nicht so bedeutend zugenommen haben. Setzt man ferner zu der Benzinlösung des grünen Farbstoffs die Benzinlösung des gelben Farbstoffs hinzu, so lässt sich ein Spectrum erzeugen, in welchem die auf *F* liegende Linie zugleich mit dem Band I wieder sichtbar wird. In allen diesen Eigenschaften entsprechen diese Beobachtungen den Resultaten, die KRAUS bezüglich seines Xanthophylls und Kyanophylls angegeben hat. Es sind daher auch diese Bezeichnungen hier beibehalten worden.

KRAUS lässt die einfache oder zusammengesetzte Natur seines Kyanophylls und Xanthophylls dahingestellt. Viel weiter in dieser Beziehung geht STOCKES[1] und namentlich SORBY.[2] Ersterer glaubt das

[1] STOCKES, *Philos. Mag.* [4] 28. Bd. S. 63.
[2] SORBY, *Proceedings of the Roy. Soc. of London* 21. Bd. S. 442.

Blattgrün in zwei grüne und zwei gelbe Farbstoffe zerlegt zu haben, ohne über die Methode der Trennung oder die Eigenschaften der einzelnen Farbstoffe Genaueres anzugeben. Letzterer unterscheidet unter den in Alkohol löslichen Farbstoffen überhaupt drei Gruppen, deren jede aus mehreren Gliedern besteht. Alle diese Gruppen beziehentlich Glieder lassen sich spectroskopisch unterscheiden. Genauere Angaben zu machen ist schwierig, weil SORBY weder im Text noch in den gegebenen Abbildungen seiner Spectra irgend welche Beziehungen zwischen der Lage der Bänder und der FRAUENHOFER'schen Linien, oder zwischen den Absorptionsstreifen der Componenten des Blattgrüns und dem Spectrum des unentmischten Farbstoffs angiebt, und auch auf die übrige so umfangreiche Chlorophyllliteratur kaum irgend welche Rücksicht nimmt. Die Farbstoffgruppen SORBY's sind die folgenden: 1) Chlorophyllgruppe, bestehend aus dem gelben und blauen Chlorophyll und dem Chlorofucin, erstere allgemeiner verbreitet, letzteres ein Hauptbestandtheil der olivengrünen Seetange. Die Gruppe ist charakterisirt durch das Auftreten von Absorptionsbändern im weniger brechbaren Theil. Soweit es sich erkennen lässt, gehört nach SORBY der früher mit I bezeichnete Absorptionsstreifen zwischen *B* und *C* dem blauen und gelben Chlorophyll an, so zwar, dass die nach dem weniger brechbaren Ende gelegene Seite dem blauen Chlorophyll zukommt, während der nach dem brechbareren Ende gelegene schattenartige Ansatz dieses Bandes, den man unter günstigen Umständen getrennt sehen kann, von dem gelben Chlorophyll gebildet wird. Das Chlorofucin zeigt einen noch etwas weiter nach der brechbareren Seite verschobenen Streifen in Roth und einen zweiten in Orange. Ausserdem besitzen alle diese Farbstoffe noch Endabsorptionen, die beim blauen Chlorophyll am wenigsten, beim Chlorofucin am meisten gegen das rothe Ende vordringen und je ein als bandartige Anschwellung erscheinendes Lichtminimum im Blau und Violet zeigen. 2) Xanthophyllgruppe, bestehend aus Phycoxanthin (nicht identisch mit dem gleichnamigen Farbstoff von KRAUS, der nach SORBY noch ein Gemenge von 2—3 Farbstoffen ist), Peziza-Xanthin, Xanthophyll, gelbem Xanthophyll, orange Xanthophyll und Fucoxanthin. Von diesen sechs Farbstoffen besitzen das Xanthophyll und das gelbe und orange Xanthophyll eine weitere Verbreitung auch im Blattgrün höherer Pflanzen, während das Vorkommen der anderen, wie ihre Benennung andeutet, beschränkt ist. Die Glieder der Xanthophyllgruppe zeigen keine Absorptionsbänder am rothen Ende des Spectrums, dagegen eine sich mehr oder minder ausdehnende Endabsorption, in welcher zwei Bänder hervortreten. 3) Lichnoxanthingruppe, bestehend aus dem Lichnoxanthin und dem gelben und orange Lichnoxanthin. Die Gruppe trägt ihren Namen, weil sie in besonders auffallender Weise in den Flechten vorkommt, übrigens hat das Hauptglied der Gruppe, das Lichnoxanthin, eine ganz allgemeine Verbreitung, obwohl es manchmal nur in geringer Menge vorkommt und nicht leicht aufgefunden werden kann. Optisch ist die Lichnoxanthingruppe gekennzeichnet durch eine Endabsorption im violeten Theil des Spectrums, in welcher sich jedoch keine Bänder mehr unterscheiden lassen.

Nach dieser Uebersicht besteht also SORBY zufolge das Blattgrün

höherer Pflanzen aus sechs Farbstoffen, nämlich aus zwei Gliedern der Chlorophyllgruppe, drei der Xanthophyllgruppe und dem Lichnoxanthin; in den olivengrünen Seetangen ist dagegen das gelbe Chlorophyll durch Chlorofucin, das Xanthophyll durch Fucoxanthin ersetzt. Um einen Massstab zur Beurtheilung dieser Angaben SORBY's zu gewinnen, ist es nothwendig, noch einen Blick auf die zur Gewinnung dieser Farbstoffe benutzte Methode zu werfen. Als Beispiel hierfür wählt er selbst die Darstellung aus *Fucus:* die Pflanzen werden gut zerkleinert, gelinde getrocknet und mit Weingeist von gewöhnlicher Stärke erhitzt. Sobald die Lösung wieder erkaltet ist, wird sie mit so viel Schwefelkohlenstoff geschüttelt, dass eine beträchtliche Quantität desselben sich am Boden absetzt. In diese Lösung gehen über das orange Xanthophyll und blaue Chlorophyll. Ein Theil des letzteren bleibt aber noch in alkoholischer Lösung neben Fucoxanthin und Chlorofucin. Man hebt die alkoholische Lösung mittels einer Pipette ab und wiederholt die ganze Operation mit Schwefelkohlenstoff so lange, bis derselbe nur mit schwach grüner Färbung sich absetzt. Die alkoholische Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff behandelt, der daraus beinahe reines Fucoxanthin aufnimmt. Die verschiedenen Xanthophyll und Chlorophyll haltenden Schwefelkohlenstoff-Mengen werden vereinigt und mit frischen Mengen Weingeist geschüttelt, wobei man Sorge trägt, dass immer ein kleiner Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, es gelingt dadurch das ganze Chlorophyll auszuziehen und das orange Xanthophyll im Rückstand zu lassen. Setzt man dann weiter zu den Chlorophyll haltenden weingeistigen Flüssigkeiten etwas Wasser, so wird der in ihnen aufgelöste Schwefelkohlenstoff ausgefällt und reisst alles Chlorophyll mit sich. Diese Methode ist allerdings, wie man nach dieser Probe zugeben wird, keineswegs zuverlässig und dürfte bei Nachuntersuchungen durch andere Forscher keineswegs immer zu den gleichen Ergebnissen führen, so lange nicht specielle Erläuterungen dazu angegeben werden. Die Schwierigkeit, die für jeden Anderen bestehen muss, den richtigen Weingeist von „gewöhnlicher Stärke" auszuwählen, oder die Menge Wasser zu bestimmen, welche man zusetzen muss, um den Schwefelkohlenstoff aus der alkoholischen Lösung auszufällen, oder das richtige Mass des Weingeistes zu bestimmen, mit welchem man die Schwefelkohlenstofflösung schütteln muss, um das Chlorophyll auszuziehen und das orange Xanthophyll in dem Rückstand zu lassen, scheint SORBY zu sehr zu verkennen. Die Angaben von SORBY sind daher zunächst uncontrollirbar und die Leichtigkeit, mit welcher er selbst sich über diese Schwierigkeiten hinwegsetzt, kann die Bedenken gegen die Methode mindestens nicht beseitigen.

DIE ZERSETZUNGEN DES CHLOROPHYLLS.

§ 4.

1. Die Zersetzung des gelösten Chlorophylls durch Licht und Sauerstoff. Lässt man eine Chlorophylllösung, ohne die Luft abzuhalten, längere Zeit dem Licht ausgesetzt stehen, so ändert sich ihre Farbe und geht von Grün in Braungelb über, wobei die Intensität der Färbung gleichzeitig abnimmt. Diesen Zersetzungsprocess bezeichnet man mit dem Namen: Verfärbung.

Der Vorgang, der ein gewisses Mass von Licht voraussetzt, von dem später die Rede sein soll, ist sicher ein Oxydationsvorgang. Diese *a priori* zu erwartende Erklärung ist durch die mannigfachsten Versuche bestätigt worden. GERLAND[1] brachte eine frische ätherische Blattgrünlösung in ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr, kochte, bis alle Luft ausgetrieben war und schmolz dann zu. Die Lösung verfärbte sich am Licht nicht, ebensowenig wie sich eine ausgekochte alkoholische Lösung am Licht verfärbte, sobald sie von der Luft durch Quecksilber abgesperrt war. Beide Lösungen verfärbten sich aber schnell, als sie nach Verlauf einer längeren Zeit wieder an die Luft zurückgebracht wurden. Hieraus folgt also, dass das Licht allein nicht verändernd auf das Blattgrün wirkt, sondern nur bei gleichzeitigem Sauerstoffzutritt. Dieses Resultat wird andererseits durch den directen Nachweis einer Sauerstoffabsorption bestätigt, welche stattfindet, wenn man am Licht eine Blattgrünlösung mit Sauerstoff zusammenbringt. Derartige Versuche sind von JODIN[2] und N. J. C. MUELLER[3] angestellt. Nach dem Ersteren absorbirt eine alkoholische Blattgrünlösung in weniger als einem Monat eine Sauerstoffmenge, die etwa 0,72 von dem Gewicht des angewandten Farbstoffs beträgt. Nach MUELLER absorbiren 6 CC. einer alkoholischen Blattgrünlösung 2,773 CC. Sauerstoff, was etwa 4 Milligr. entspricht. Man darf freilich bei diesen Versuchen nicht vergessen, dass man es in einer alkoholischen oder ätherischen Blattgrünlösung durchaus nicht mit reinem Farbstoff zu thun hat, sondern dass solche Lösungen neben diesem noch eine Anzahl anderer Substanzen enthalten, welche gleichfalls Sauerstoff absorbiren können. Da die Menge dieser Substanzen je nach der Bereitungsweise der Blattgrünlösung und nach der Natur der zur Extraction verwandten Pflanzen oder Pflanzentheile variiren kann, so können verschiedene Versuche nicht ohne Weiteres verglichen werden. Jedenfalls besitzt der Nachweis einer geringen Sauerstoffabsorption aus den angedeuteten Gründen nur in Verbindung mit der auf anderem Wege gewonnenen Einsicht, dass Luft überhaupt zur Verfärbung nothwendig ist, einiges Interesse. Bei der Oxydation des Blattgrüns soll sich nach JODIN eine kleine Menge Kohlensäure entwickeln. MUELLER hat indess diese Angabe

[1] GERLAND, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 143. Bd. S. 596.
[2] JODIN, *Compt. rend.* 59. Bd. S. 857.
[3] N. J. C. MUELLER, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 7. Bd. S. 200.

nicht bestätigt gefunden. Das rückständige Gasvolumen bleibt unverändert, wenn man mit einer feuchten Kalikugel eingeht, sobald man dafür Sorge trägt, durch Einführung einer kleinen Menge Alkohol in das Gasmessrohr die Alkoholtension wiederherzustellen.

Durch diese vielfältigen Experimentaluntersuchungen dürfte wohl die Meinung TIMIRJASEFF's ihre Erledigung gefunden haben, welcher umgekehrt die Verfärbung des Blattgrüns unter dem Einfluss des Lichts als einen Reductionsprocess angesehen wissen will. Diese Anschauung stützt sich „auf die vollständige Analogie zwischen dem Einfluss des Sonnenlichts und Wasserstoffs in *statu nascendi*." Andere Gründe dafür findet man wenigstens nicht weiter angeführt.[1]

Die Uebereinstimmung bezüglich der Nothwendigkeit des Sauerstoffs für die Verfärbung ist aber sofort bei der weiteren Frage nach dem Verlauf der Reaction gestört. Es stehen sich hier zwei Meinungen gegenüber. Nach GERLAND ist Sauerstoff nur nothwendig, um die Verfärbung einzuleiten. Letzterer Process verläuft dann weiter auch bei Sauerstoffabschluss. WIESNER dagegen hält den Sauerstoffzutritt bis zur Vollendung der Verfärbung für erforderlich und stützt sich hierbei auf die Thatsache, dass in jedem Fall, möge die Verfärbung weiter oder weniger weit fortgeschritten sein, der Process durch Unterbrechung des Sauerstoffzutritts zum Stillstand zu bringen sei. Der Versuch, durch welchen GERLAND seine Auffassung zu beweisen sucht, ist folgender. Eine frisch ausgekochte alkoholische Blattgrünlösung wird mit ozonisirter, sehr sauerstoffhaltiger Luft über Quecksilber abgesperrt, und, um der Zerstörung des Ozons durch Sonnenwärme vorzubeugen, nur diffusem Licht ausgesetzt, wobei im Anfange eine geringe Gasabsorption eintritt, später aber die Flüssigkeit sich auch ohne die geringste weitere Absorption verfärbt. Während der anfänglichen Gasabsorption machte sich der Eintritt einer dunkleren Färbung der Blattgrünlösung bemerkbar, und die spectralanalytische Untersuchung einer solchen Flüssigkeit liess die Anzeigen des eben auftretenden Streifens im Blaugrün zwischen *b* und *F*, des sog. halbmodificirten Blattgrüns, erkennen. GERLAND hatte es also nach der Behandlung mit Ozon mit dem halbmodificirten Blattgrün zu thun, welches sich nach seinen eigenen Versuchen ganz anders verhält, als eine frisch bereitete Blattgrünlösung, nämlich viel langsamer verfärbt oder vielmehr verblasst. GERLAND's Versuch beweist daher eigentlich nur, dass eine durch Ozonwirkung halbmodificirte Blattgrünlösung ohne weiteren Sauerstoffzutritt sich verfärben kann. Der Fehler, der GERLAND's Versuche mit anderen eigentlich nicht vergleichbar erscheinen lässt, liegt in der Anwendung des Ozons, von dem man weiss, dass es sich dem Blattgrün gegenüber anders verhält, als gewöhnlicher Sauerstoff,

[1] Nach WIESNER (*Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 69. Bd. I. Abth. S. 40) hat TIMIRJASEFF zur weiteren Bestätigung seiner Auffassung die Wahrnehmung eines Aldehydgeruchs bei der Verfärbung des Blattgrüns mitgetheilt. In dem mir allein zugänglichen Referat über TIMIRJASEFF's Arbeit (*Bot. Zeitg.* 1869 S. 885) ist hiervon keine Rede. Wahrscheinlich liegt hier eine Verwechselung mit GERLAND u. RAUWENHOFF vor, welche (POGGENDORFF's *Ann.* 143. Bd. S. 234) beim langsamen Eindampfen einer Blattgrünlösung Aldehydgeruch bemerkt haben wollten, später (*ibid.* S. 594) diese Beobachtung aber selbst widerrufen haben.

indem es auch im Dunkeln dieses zu zerstören im Stande ist. Es bringt dies auf den Gedanken, dass die durch Ozon eintretende Zerstörung des Blattgrüns anders zu erklären sein möchte, wie die durch gewöhnlichen Sauerstoff bewirkte. Wie schon bemerkt, befinden sich in einer Blattgrünlösung ausser dem Farbstoff noch andere oxydirbare Stoffe, die indess wahrscheinlich dem so leicht veränderlichen Blattgrün in Bezug auf Leichtigkeit der Sauerstoffaufnahme nachstehen werden. Kommt nun gewöhnlicher Sauerstoff mit diesem Gemisch in Berührung, so wird dieser nur das am leichtesten oxydirbare Blattgrün angreifen, nicht oder nur wenig die anderen schwieriger oxydirbaren Stoffe. Das Blattgrün wird daher regelrecht verfärben können. Behandelt man dagegen eine Blattgrünlösung mit activem Sauerstoff, so wird dieser nicht allein den Farbstoff, sondern auch die übrigen Stoffe (Fette), wahrscheinlich unter Säurebildung, zerstören. Nun hat man in den ersten Augenblicken der Ozonwirkung zwei Processe neben einander, erstens Zerstörung des Farbstoffs durch Oxydation, zweitens Veränderung durch verdünnte Säuren. Es ist aber denkbar, dass der letztere Process bei reichlicher Säurebildung allmählich überwiegen kann, dann hat man in der Flüssigkeit zum grössten Theil modificirtes oder halbmodificirtes Blattgrün, welches durch die grössere Schwierigkeit, mit der es verfärbt, oder mit anderen Worten durch die geringere Oxydationsfähigkeit sich auszeichnet. Es kann daher dahin kommen, dass die Sauerstoffabsorption allmählich ganz aufhört, und die weitere Veränderung des Farbstoffs lediglich durch Einwirkung der Säure erfolgt. Dass die Annahme einer Säurebildung durch Ozon nicht ausserhalb der Wahrscheinlichkeit liegt, zeigt eben die von GERLAND festgestellte Thatsache, dass die erste Veränderung des Blattgrüns durch Ozon in einer beginnenden Modification besteht (modificirtes Blattgrün ist jedenfalls ein durch schwache Säurewirkung verändertes, vgl. S. 45), während in dem durch gewöhnlichen Sauerstoff sich verfärbenden Blattgrün nach anderweitigen Versuchen GERLAND's keine Spur einer Modification zu entdecken ist. Diese Annahme lässt sich allerdings aus den vorliegenden Versuchen nicht weiter controlliren. Eine durch gewöhnlichen Sauerstoff eben verfärbte alkoholische Blattgrünlösung reagirt nach GERLAND neutral, erst nach mehreren Wochen schwach sauer. Wie eine unter Ozonwirkung verfärbte reagirt, findet sich nicht angegeben. Der Versuch GERLAND's, den so bestimmten Angaben WIESNER's gegenüber, fordert aber zu einer Erklärung auf.

Aus diesem Verhalten des Blattgrüns gegen Sauerstoff und Licht erklärt sich nun das verschiedene Verhalten einer Chlorophylllösung in verschiedenen Mitteln. In allen denjenigen Flüssigkeiten, welche eine geringe Menge von Sauerstoff zu lösen im Stande sind, geht die Verfärbung verhältnissmässig langsam, in denen, die bessere Lösungsmittel für dieses Gas sind, verhältnissmässig schneller von statten. Eine ätherische Blattgrünlösung verfärbt sich äusserst langsam, ist also ziemlich haltbar, weil Aether ein schlechtes Lösungsmittel für Sauerstoff ist. Eine alkoholische Lösung verfärbt sich schneller, weil die Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff grösser ist. Noch rascher als die letztere verfärbt sich am Licht eine Chlorophylllösung in Terpentinöl, Rosmarinöl und wahr-

scheinlich allen ätherischen Oelen, welche Sauerstoff zu ozonisiren im Stande sind. Auch ein in Schwefelkohlenstoff gelöstes Chlorophyll zersetzt sich rasch am Licht. Langsamer geht die Verfärbung im Benzol und noch viel träger in fetten Oelen vor sich. Nach SORBY giebt es Flüssigkeiten, die umgekehrt deutlich eine verzögernde Einwirkung auf die Verfärbung des in ihnen gelösten Chlorophylls ausüben. Citronellöl soll in dieser Richtung unter allen untersuchten Flüssigkeiten den stärksten Einfluss ausüben.

WIESNER glaubt, dass auch die Concentration der Lösung einen entscheidenden Einfluss auf die grössere oder geringere Geschwindigkeit der Zerstörung ausübt. Verdünntere Lösungen sollen sich schneller als concentrirte verfärben. Am auffälligsten zeigt sich die ungleiche Geschwindigkeit der Chlorophyllverfärbung im Licht bei Lösungen in verschiedenen Mengen von Terpentinöl. WIESNER bereitete eine völlig gesättigte Lösung in Terpentinöl, welche schon bei einer Schichtendicke von 1 Centim. undurchsichtig, in millimeterdicker Schicht prachtvoll smaragdgrün gefärbt war. Diese Lösung wurde in vier Theile getheilt. Eine Portion (*a*) blieb unverändert, die zweite (*b*) wurde mit der dreifachen, die dritte (*c*) mit der sechsfachen, die letzte (*d*) mit der zwölffachen Menge von Terpentinöl versetzt. Jede dieser Flüssigkeiten wurde in ein cylindrisches Glasgefäss, dessen innerer Durchmesser 1 Centim. betrug, gebracht und bei einer Temperatur von 24—26° der Insolation ausgesetzt. Die Verfärbung begann:

in *a* nach	1,25	Stunden	und war bis zum völligen Verschwinden der Fluorescenz vollendet	in *a* nach	13,08	Stunden
„ *b* „	0,20	„		„ *b* „	1,13	„
„ *c* „	0,10	„		„ *c* „	0,63	„
„ *d* „	0,016	„		„ *d* „	0,20	„

Giebt man auch zu, dass namentlich die den Eintritt der Verfärbung angebenden Zahlen schwer genau bestimmbar sein werden, weil dieser Punkt in verdünnteren, also durchsichtigen Lösungen leichter bemerkbar sein wird, als in concentrirteren undurchsichtigen, und dass das völlige Verschwinden des Farbstoffs in verdünnteren Lösungen ebenfalls schneller als in concentrirteren eintreten wird, weil im ersteren Falle die Grenzen der Erkennbarkeit schneller erreicht sein werden, als im letzteren, so sind doch die hierdurch bedingten Unsicherheiten nicht gross genug, um das Resultat im Allgemeinen zu beeinflussen. Die grössere Schnelligkeit der Zersetzung in verdünnten Lösungen hängt jedenfalls mit den im Verhältniss zum gelösten Farbstoff grösseren Mengen von Sauerstoff zusammen, welche diese aufzunehmen im Stande sind.

Die beiden Componenten des Chlorophylls verhalten sich in dieser Beziehung ganz gleich. Auch das Xanthophyll verfärbt sich nach WIESNER bei Einwirkung des Lichts unter Sauerstoffaufnahme und in verdünnten Lösungen weit rascher als in concentrirten.

Festes Chlorophyll aus alkokolischer oder ätherischer Lösung auf Papier niedergeschlagen, verfärbt sehr rasch und vollständig im Sonnenlicht, langsamer im Tageslicht. Durch Eindampfen einer Chlorophyll-

lösung in einer Schale gewonnen, verfärbt sich der Farbstoff, der Mittagssonne ausgesetzt, erst nach einigen Wochen, selbst wenn der Chlorophyllüberzug papierdünn ist. Jedenfalls ist es die feinere Vertheilung, welche im ersteren Falle die schnellere Zersetzung zur Folge hat. Festes möglichst isolirtes Kyanophyll, wie man es durch Eindampfen einer Benzollösung erhalten kann, verfärbt sich rascher als festes Xanthophyll. Dieser Unterschied in dem Verfärbungsvermögen springt auch beim Vergleich der Lösungen beider Farbstoffe in die Augen. Die Benzol-Kyanophylllösung verfärbt sich rasch, während die entsprechend concentrirte alkoholische Xanthophylllösung tagelang dem Sonnenlicht ausgesetzt bleiben muss.

Die Veränderung des Blattgrüns durch Licht und Sauerstoff ist selbstverständlich mit einer Aenderung seiner übrigen optischen Eigenschaften, namentlich mit der Aenderung des Absorptionsspectrums verbunden. Es wird indess besser sein, wenn das Spectrum des sich verfärbenden Chlorophylls später gemeinsam mit dem des modificirten oder zersetzten seine Besprechung findet.

Die Verfärbung des Chlorophylls findet nicht statt, wenn nicht ein gewisses Mass von Licht vorhanden ist. Concentrirte Kyanophylllösungen in Benzol, Toluol, Xylol und fetten Oelen verändern sich, wie WIESNER gefunden, im Dunkeln selbst bei monatelanger Aufbewahrung und bei ungehindertem Zutritt der Luft nicht. Auch weingeistige Xanthophylllösungen oder Lösungen des unentmischten Blattgrüns bleiben unter diesen Umständen natürlich gänzlich intact, so lange nicht der Alkohol durch Oxydation zu Essigsäure eine Veränderung erfährt. In Folge davon erhalten sich derartige Extracte meist nur durch Wochen unversehrt. Lösungen in Flüssigkeiten aber, welche Sauerstoff absorbiren und ozonisiren, wie Terpentinöl, verfärben sich schon nach einigen Tagen. Es lässt sich daraus entnehmen, dass Chlorophylllösungen in einem Raume, der dem Auge völlig lichtlos erscheint, selbst bei Zutritt von gewöhnlichem nicht activen Sauerstoff unverändert bleiben.[1]

Aber auch in einer Helligkeit, in welcher gedruckte Schrift nur schwer lesbar ist, und etiolirte Keimlinge von Gerste bei einer Temperatur von 14—16° C. in 6—10 Stunden merklich ergrünen, bleiben concentrirte Chlorophylllösungen durch Wochen, unter günstigen Umständen selbst durch Monate hindurch ungeändert. Es folgt daraus, dass zur Zerstörung des gelösten Blattgrüns grössere Helligkeiten erforderlich sind, als zur Entstehung desselben in der Pflanze. Irdische Lichtquellen vermögen ebenfalls unter Umständen gelöstes Chlorophyll rasch zu entfärben. A. COSSA[2] hat gefunden, dass eine weingeistige Lösung, auch wenn sie durch eine umgebende Wasserschicht vor Erwärmung geschützt ist, durch halbstündige Beleuchtung mit Magnesiumlicht entfärbt wird.

Die Untersuchung über die Geschwindigkeit der Zersetzung durch

[1] Dies ist jedenfalls theoretisch richtig, *in praxi* aber ist zu bedenken, dass Chlorophylllösungen ausser dem Farbstoff noch andere oxydirbare Substanzen enthalten, deren allmählich entstehende Oxydationsproducte schliesslich doch verändernd auf den Farbstoff wirken (vgl. modificirtes Chlorophyll).

[2] COSSA, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 358.

verschiedene Strahlen des Spectrums hat gelehrt, dass es weder die brechbareren sog. chemischen Strahlen, noch diejenigen Strahlen sind, die von dem Chlorophyll vorzugsweise absorbirt werden, welche die Zersetzung in besonderem Grade hervorzubringen im Stande sind. Es sind, wenigstens zur Entfärbung des Kyanophylls, namentlich geeignet die gelben und beiderseits benachbarten Strahlen, also dieselben, welche am schnellsten Chlorophyllbildung in der Pflanze hervorrufen. Dagegen sollen die Xanthophyllösungen ein ganz anderes Verhalten zeigen, indem diese sich gerade im sog. chemischen Licht am raschesten, sehr langsam im rothen bis gelben Licht entfärben. Die im Vorstehenden ausgesprochenen Resultate verdankt man namentlich den Untersuchungen von SACHS[1] und von WIESNER. Von J. BARANETZKY[2] ist andererseits der Zusammenhang zwischen Lichtfarbe und Chlorophyllentfärbung geleugnet und behauptet worden, dass die Geschwindigkeit dieses Processes lediglich von der Intensität, d. h. von der physiologischen Intensität oder Helligkeit abhängig sei. Dieser Einwurf ist indess von WIESNER dadurch widerlegt worden, dass er die gefärbten Lösungen, hinter welchen seine Farbstofflösungen der Einwirkung des Lichts ausgesetzt wurden, auf möglichst gleiche Grade von Durchsichtigkeit brachte.

2. Zersetzung des lebenden Chlorophylls durch das Licht. Auch innerhalb der Pflanze findet eine Zerstörung des Chlorophylls unter dem Einfluss von Licht statt. Nach den vorliegenden Beobachtungen der Botaniker scheint diese Erscheinung eine allgemeine, d. h. bei allen Pflanzen vorkommende zu sein, sie scheint aber auch eine normale zu sein, d. h. die Zerstörung des Chlorophylls innerhalb der lebenden Pflanze scheint ein für die Assimilation nothwendiger Process zu sein. Es wurde schon früher (S. 6) eines Falles Erwähnung gethan, der die Annahme eines neben dem Entstehungsprocesse des Chlorophylls herlaufenden Zersetzungsprocesses fordert, an dieser Stelle sollen noch weitere derartige Fälle Erwähnung finden, da aus dieser Thatsache, wenn sie wirklich allgemein und normal sein sollte, Schlüsse auf die Entstehung der Stärke im Chlorophyll gezogen werden können.

Nach A. BATALIN[3] ist es eine ziemlich weit verbreitete Erscheinung, dass der grüne Bestandtheil des Blattgrüns durch die Wirkung der starken unmittelbaren Sonnenbeleuchtung zerstört wird. Die Chlorophyllkörner werden zuerst blassgrün und nachher bei einigen Pflanzen ganz gelb. Besonders empfindlich gegen starke Beleuchtung ist das Chlorophyll der Coniferen. Wenn diese Pflanzen aus schattigen Standorten an solche gebracht werden, die dem Licht ausgesetzt sind, so bemerkt man an allen neuen Sprossen, sowie auch an allen älteren, dem Licht ausgesetzten Blättern ein mehr oder minder ausgeprägtes Gelbwerden. Diese Farbenveränderung erscheint bei klarem Himmel und genügend hoher Temperatur nach 5—10 Tagen. Es ist nur nothwendig, dass auf die Blätter unmittelbar Sonnenstrahlen auffallen. Bei günstiger

[1] SACHS, *Experimental-Physiologie* S. 13.
[2] BARANETZKY, *Bot. Zeitg.* 1871 S. 193.
[3] BATALIN, *ibid.* 1874 S. 433.

Witterung bleibt diese Färbung sehr lange, sogar den ganzen Sommer hindurch. Alle Pflanzentheile, welche durch einen Gegenstand vor den directen Sonnenstrahlen geschützt sind, bleiben grün. Unter dem Mikroskop untersucht, zeigen sich an Querschnitten solcher gelben Blätter die Zellen des Parenchyms mit farblosem Plasma gefüllt, in welchem blassgelbe Körner dichteren Plasmas liegen, welche den ächten Chlorophyllkörnern nach Form und Vertheilung ähnlich, nur nicht von grüner Farbe sind. Das Licht zerstört also nur das grüne Pigment, ohne die Körner selbst zu ändern. Alle diese Körner schliessen ziemlich grosse Stärkekörner ein, ein Beweis dafür, wie BATALIN hervorhebt, dass diese Körper ursprünglich wirklich grün waren und später verfärbt sind. Bleiben die Pflanzen lange unter der Wirkung des starken Lichtes, so wachsen während dieser Zeit neue Theile hervor, welche ganz gelb bleiben, aber auch nur an den den unmittelbaren Sonnenstrahlen zugewandten Seiten, die unteren Theile erhalten eine schön grüne Farbe.

Die grüne Farbe solcher gelb gewordenen Blätter kann sich wieder herstellen. Bedeckt man dieselben mit halb durchsichtigem weissem Papier, so werden bei Sommertemperatur nach Verlauf von 10—15 Tagen alle gelben Blätter grün. Mikroskopische Untersuchung zeigt in solchen Blättern die Gegenwart nur der grünen Chlorophyllkörner. Es ist daher wahrscheinlich, dass die schon vorhandenen gelben Körner sich grün färben. Jene Pflanzen, welche während des ganzen Sommers an offenen Stellen stehen bleiben, behalten die gelbe Farbe den Sommer hindurch bei und ergrünen erst rasch im nächsten Frühjahr. Das Gelbwerden führt also den Tod der Blätter nicht herbei.

Die beschriebenen Erscheinungen sind namentlich deutlich an gewissen exotischen Coniferen zu beobachten, aber auch die heimischen Arten dieser Familie gestatten, sie zu sehen. Wenn man im Hochsommer die Blätter der peripherischen Zweige, z. B. von *Thuja occidentalis*, mit denen der inneren Zweige vergleicht, so lässt sich unzweifelhaft die gelblichgrüne Färbung der ersteren im Vergleich mit den letzteren constatiren. Eine solche unvollständige Zerstörung des Farbstoffs ist auch an anderen Pflanzen bemerkbar. BATALIN hat sie an den Blättern von *Saxifraga sarmentosa*, an den Stengeln von *Cerastium triviale* und denen von *Equisetum arvense* beobachten können. Die jüngeren Triebe des Equisetum zeigen einen stark negativen Heliotropismus, so dass sie ganz wagrecht auf der Oberfläche des Bodens kriechen. An solchen horizontalen Internodien ist es nun leicht, die Zersetzung des Chlorophylls zu erkennen. Schon mit dem blossen Auge ist leicht zu sehen, dass die untere (dem Boden zugewandte) Seite deutlich grüner ist, als die obere beleuchtete. Die Querschnitte durch den ganzen Stengel zeigen, dass die erste Schicht des Parenchyms der beleuchteten Seite ganz gelbe Chlorophyllkörner hat, in der zweiten sind die Körner merkbar gelbgrün, aber gelber als in den zwei ersten Schichten der unteren dem Boden zugekehrten Seite. Solche einseitig zum Theil entfärbte Triebe in ein nicht sehr helles Zimmer gebracht, ergrünen wieder vollständig in 10—12 Tagen. An den vertical stehenden Stengeln ist diese Verschiedenheit in der Farbe nicht bemerbar, aber im Vergleich mit der Farbe der unteren Theile der liegenden Stengel

sind sie beträchtlich gelber. Aehnlich sind die Erscheinungen bei Cerastium und Saxifraga.

Auf eine grosse Anzahl ähnlicher Fälle hat SACHS schon früher aufmerksam gemacht und diese in seinem Handbuch der Experimentalphysiologie der Pflanzen[1] zusammengestellt. Hiernach ist es eine weit verbreitete Erscheinung, dass grüne Blätter, namentlich solche von zarter Structur, bei starkem Sonnenlicht eine hellere Färbung annehmen, um im Schatten nach kurzer Zeit wieder dunkelgrün zu werden. Durch theilweise Beschattung eines Blattes (mit Hülfe eines umgelegten Bleibandes) gelingt es, Schattenbilder auf seiner grünen Fläche zu erzeugen, die aber, sobald das ganze Blatt entweder beschattet oder beleuchtet wird, wieder verschwinden. Wenn die Schattenbilder kräftig sind, so erscheinen sie sowohl im auffallenden wie im durchfallenden Licht. Nach einer bestimmten Zeit erreicht das Hellerwerden des beleuchteten Theils sein Maximum. Die Schattenfigur tritt an Blättern, welche unter Wasser besonnt werden, ebenfalls auf, selbst dann, wenn die Intercellularräume mit Wasser gefüllt sind. Bei sehr empfindlichen Blättern von Tabak und Mais erhielt SACHS auch dann Schattenbilder, wenn das Sonnenlicht durch eine dicke Wolkendecke fiel. Blätter verschiedener Pflanzen zeigen für diese Wirkung des Lichts sehr verschiedene Empfindlichkeit. Die im Zimmer am Fenster oder an schattigen Orten im Freien erwachsenen Blätter sind empfindlicher, als die im vollen Tageslicht ausgebildeten, letztere können oft dadurch empfindlich gemacht werden, dass man sie einige Zeit lang im Zimmer bei schwacher Beleuchtung stehen lässt. Alte sehr dunkelgrüne Blätter von *Aesculus Hippocastanum*, *Brassica oleracea* und *Rubus* zeigen keine Aufhellung durch Insolation. Dagegen beobachtete SACHS die in Rede stehende Erscheinung an den Blättern von *Lamium purpureum*, *Urtica dioica*, *Orobus vernus*, *Oxalis acetosella*, *Hieracium sylvaticum*, *Bunias orientalis*, *Vicia faba*, *Armoracia officinalis*, *Ipomaea purpurea*, *Galeobdolon luteum*, *Fuchsia*, *Phaseolus*, *Brassica* (jüngere Blätter) *Pelargonium*, *Lophospermum scandens* u. a., also an Pflanzen der verschiedenartigsten Familien.

Hierher gehören ferner die Beobachtungen von GUILLEMIN[2] und A. FAMINTZIN[3], dass Blätter etiolirter Pflanzen im diffusen Tageslicht schneller ergrünen, als im Sonnenlicht. Diese Beobachtungen befinden sich in Uebereinstimmung mit den schon erwähnten Angaben WIESNER's über den Einfluss der Lichtintensität auf das Ergrünen etiolirter Keimlinge. Gleichfalls hierher gehörige Erscheinungen hat endlich ASKENASY[4] namentlich an vielen Laub- und Lebermoosen beobachtet. Wohl am schönsten findet man sie nach demselben an *Thuidium tamariscinum*, welches Moos an sehr sonnigen Stellen das ganze Jahr über eher gelb als grün zu nennen ist, während es an schattigen Stellen eine schön dunkelgrüne Färbung zeigt. An einzelnen zum Theil bedeckten Exemplaren dieses

[1] SACHS, *Experimental-Physiologie* S. 15.

[2] GUILLEMIN, *Annales des sciences nat. Botanique* 7. Bd. S. 154.

[3] FAMINTZIN, *Mélanges biologiques* 6. Bd. S. 94.

[4] ASKENASY, *Bot. Zeitg.* 1875 S. 460, vgl. auch das dort angeführte Citat aus GRISEBACH, *Vegetation d. Erde nach ihrer klimat. Anordnung*, Leipzig 1872, 1. Bd. S. 285.

Mooses sieht man oft den bedeckten Theil grün, den anderen gelb. Auch *Sphagnum, Hylocomium splendens* und andere Hypneen sind gute Beispiele.

Aus den angeführten Thatsachen folgt erstlich, dass der Process der Zerstörung des Chlorophylls ein sehr weit verbreiteter ist, zweitens auch, dass er kein krankhafter ist. Er ist, wie BATALIN beschreibt, nicht mit einer Zerstörung des Chlorophyllkorns verbunden, unterscheidet sich also wesentlich von der weiter unten zu erwähnenden Zerstörung durch Licht und Kälte. Dieselben Blätter können denselben Process mehrfach durchmachen, unbeschadet ihres Gedeihens. Man kann nun noch etwas weiter gehen und, ohne mit Thatsachen in Widerspruch zu gerathen, annehmen, dass die Chlorophyllzerstörung ebenso wie die Chlorophyllbildung ein normaler, nothwendiger, physiologischer Process ist, der ganz allgemein in allen überhaupt grünen Pflanzen stattfindet, und zwar nicht nur im Licht sehr starker Intensität, sondern überhaupt im Licht jeder Intensität, bei der überhaupt Assimilation stattfindet. Man muss hierbei noch die weitere Annahme machen, dass mit steigender Lichtintensität die chlorophyllzerstörende Kraft etwas schneller wächst, als die chlorophyllbildende, während bei Licht mittlerer Intensität sich beide Processe etwa das Gleichgewicht halten. Die Möglichkeit, dass bei verhältnissmässig geringen Intensitäten Zerstörung des Chlorophylls stattfinden kann, zeigt das oben erwähnte Beispiel von Mais und Tabak. Der Gedanke, die im Verhältniss zum todten Chlorophyll grosse Beständigkeit des lebenden Chlorophylls durch die Annahme zu erklären, dass im Licht gleichzeitig und stetig zwei entgegengesetzte Processe, nämlich Zerstörung und Wiederherstellung des Chlorophyllfarbstoffes neben einander hergehen, ist bereits mehrfach ausgesprochen worden. So von ASKENASY, TIMIRJASEFF und von SORBY.[1] Letzterer sagt ohne weitere Erläuterung: „Es scheint schwierig oder unmöglich zu sein, viele Thatsachen zu erklären, wenn man nicht annimmt, dass das Licht seine zerstörende Wirkung auf die Farbstoffe selbst in dem lebenden Blatt ausübt. Vielleicht ist dieser Process überhaupt einer der wichtigsten und wesentlichsten für das Leben der Pflanze." Ganz ähnlich spricht sich auch WIESNER[2] aus: „Alle Erscheinungen über die Entstehung und Zerstörung des Chlorophylls in verschieden hellem Licht lassen keine andere Erklärung zu, als die, dass bei grossen Helligkeiten ein Theil des gebildeten Chlorophylls zerstört wird, während bei mittleren Helligkeiten fast alles, bei geringen Helligkeiten geradezu alles Chlorophyll erhalten bleibt."

Man muss sich also vorstellen, dass in jedem lebenden Chlorophyllkorn unter dem Einfluss des Lichts ein doppelter Process vor sich geht. Es wird fortwährend Chlorophyll zerstört und fortwährend solches neugebildet. Da weder der eine noch der andere Process überwiegt, so entziehen sich beide der sinnlichen Wahrnehmung. Steigt dann die Intensität des Lichts, so wird unter sonst günstigen Umständen die Neubildung nicht mehr gleichen Schritt halten können mit der Zerstörung, es wird mehr Farbstoff zerstört als gebildet, daher wird das Organ mehr oder weniger bleich werden. Dieses Resultat kann sehr langsam eintreten,

[1] SORBY, *Proceedings of the Roy. Soc. of London* 21. Bd. S. 468.

[2] WIESNER, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 69. Bd. I. Abth. S. 54.

sobald die Umstände so beschaffen sind, dass die Zerstörung nur um ein Minimum die Neubildung überwiegt, es kann aber auch ganz ausbleiben, wie bei alten Blättern von *Aesculus*, *Brassica* etc., wenn die Beschaffenheit der Oberfläche des Organs, der inneren Membranen, des Zellinhalts u. s. w. derartig ist, dass eine bedeutende Schwächung des Lichts durch Reflexion oder Absorption zu Stande kommt, so dass überhaupt nur Licht mittlerer Intensität in das Innere gelangt.

Eine andere Frage ist es nun freilich, ob die Ursachen, welche die Zerstörung des Blattgrüns in alkoholischen, ätherischen und sonstigen Lösungen bewirken, ohne Weiteres auch als wirksam für den Zerstörungsprocess im Chlorophyllkorn angenommen werden dürfen. Das Entfärben des Chlorophylls in künstlich bereiteter Lösung an Licht und Luft ist unzweifelhaft Folge eines Oxydationsprocesses. Hierin stimmen nicht nur alle guten Beobachtungen überein, sondern es liegt auch so sehr in der Natur der Sache, dass es im Gegentheil unbegreiflich sein würde, wenn eine in so labilem Gleichgewichtszustand befindliche chemische Verbindung, wie das Blattgrün, nicht demselben Schicksal unterliegen sollte, dem mit wenig Ausnahmen alle vegetabilischen Farbstoffe unterworfen sind, dem Schicksal an Luft und Licht zu bleichen. Man hat es also im Grunde genommen bei dieser Oxydation des todten Chlorophylls mit einem beginnenden Verwesungsprocess zu thun, dem alle dem lebenden Organismus entnommenen Stoffe mehr oder minder schnell unterworfen sind. Ganz andere Verhältnisse als in der künstlich bereiteten Lösung herrschen in dem lebenden Chlorophyllkorn, und die Thatsache allein, dass ein pflanzliches Organ als Ganzes im lebenden Zustand Sauerstoff producirt, im todten consumirt, sollte vorsichtig machen, wenn es sich darum handelt, Erscheinungen, die an einem todten Bestandtheil desselben gewonnen sind, ohne Weiteres auf die Verhältnisse desselben im lebenden Zustand zu übertragen. Wir kommen daher zu dem Schluss: Die Folgerung, dass das Chlorophyll in dem lebenden Korn durch Oxydation verschwindet, weil es in künstlich bereiteten Lösungen in Folge dieses Processes zerstört wird, ist nicht so zwingend, dass dadurch andere Voraussetzungen über den Zersetzungsprocess des Farbstoffs innerhalb der Pflanzen vollkommen ausgeschlossen würden, falls dieselben die Rolle des Chlorophylls bei dem Assimilationsprocess besser zu erklären im Stande sind. Von dieser Freiheit soll später Gebrauch gemacht werden.

Das Chlorophyll verschwindet in der lebenden Pflanze, wenigstens in vielen Fällen, auch durch Lichtabschluss. Bringt man Pflanzen, namentlich, wie SACHS bemerkt[1], solche mit raschem Wachsthum und rascher Assimilation, aus dem Licht in das Dunkel, so verlieren, vorzüglich bei höherer Temperatur, die Chlorophyllkörner ihre Stärkeeinschlüsse, werden klein und verändern ihre Farbe, wodurch die Pflanze bleich wird. Es giebt indess andere Pflanzen, welche im Dunkeln durch lange Zeit, selbst Monate lang, ihre Farbe beibehalten. Das Verschwinden des Chlorophylls in der Finsterniss ist nach WIESNER keine Folge einer Oxydation, was aus dem früher erwähnten Verhalten künstlich bereiteter Lösungen

[1] SACHS, *Bot. Zeitg.* 1864 S. 289, vgl. auch GRIES, *Ann. d. scienc. nat. Bot.* 7. Bd. S. 20.

im Dunkeln zu folgern ist, sondern es ist bedingt durch eine bei Lichtabschluss stattfindende reichliche Säurebildung. Bestimmt man nach dem Genannten den Säuregehalt normaler grüner und solcher Blätter, welche im Dunkeln etiolirten, so findet man ausnahmslos, dass die letzteren weitaus mehr Säure enthalten. Die Menge der entstandenen organischen Säuren ist manchmal so gross, dass, während die unveränderten Blätter im zerquetschten Zustand kaum merklich die Farbe eines blauen Lakmuspapieres ändern, die vergeilten Blätter zerdrückt eine starke Röthung des Reagenspapieres hervorrufen. Unterbleibt diese Bildung organischer Säuren bei im Dunkeln aufbewahrten Pflanzen, so bleiben diese grün.

Auf die Bedenklichkeit dieser Deutung des Vorgangs hat bereits ASKENASY durch die Bemerkung hingewiesen, dass erstlich durch die Wirkung der Säuren keine Zerstörung der Farbe, sondern nur eine Veränderung zu Stande komme, insofern sog. modificirtes Chlorophyll gebildet werde, dessen Farbe in sauren Lösungen blaugrün, in neutralen braungrün sei, dass zweitens in vielen Pflanzen sehr bedeutende Mengen organischer Säuren vorhanden seien, ohne Schädigung des Blattgrüns. Möglicherweise ist der ganze Vorgang ebenfalls als ein ganz normaler anzusehen. Wenn die chlorophyllzerstörende Kraft des Lichts mit sinkender Stärke desselben etwas weniger schnell sich verringerte, als die neubildende, so würde man bei sehr geringen Intensitäten an einen Punkt gelangen können, bei welchem die Neubildung vollständig aufgehört haben würde, während die Zerstörung in geringem Grade immer noch fortginge. Durch diese Annahme erklärt sich vielleicht auch die oben erwähnte Beobachtung von SACHS, dass das Chlorophyll gewisser Pflanzen eine höhere Lichtempfindlichkeit erhält, wenn man diese im Zimmer vorher bei schwacher Beleuchtung längere Zeit stehen lässt. Hierdurch wird jedenfalls der Neubildungsprocess des Farbstoffs sehr bedeutend verringert, während durch die mit verhältnissmässig grösserer Energie fortgehende Zerstörung der vorhandene Vorrath davon möglichst vermindert wird. Bringt man dann solche Pflanzen an das Licht zurück, so wird der weiter stattfindende Zerstörungsprocess seinen Einfluss eher dem Auge bemerkbar machen können, weil er weniger fertig gebildeten Farbstoff vorfindet.

3. Zersetzung des lebenden Chlorophylls durch Kälte und Licht. Als wesentlich verschieden von den besprochenen beiden Fällen der Chlorophyllzersetzung durch Licht und Dunkelheit bei gewöhnlicher Temperatur muss die Veränderung durch starke Kälte, ebenfalls unter dem Einfluss des Lichts, angesehen werden, welche in vielen, namentlich immergrünen Gewächsen zu beobachten ist. Während die ersten beiden Fälle, sicher aber der erste, normale physiologische Processe sind, ist der letztere jedenfalls als eine durch die Kälte herbeigeführte leichte Erkrankung anzusehen. Es zeigt sich das daraus, dass nach KRAUS[1] in vielen Fällen hierbei eine Zerstörung des Chlorophyllkorns zu beobachten ist. Aeusserlich macht sich die Erscheinung dadurch bemerkbar, dass die Blätter immergrüner Gewächse auffallend schmutzig rothbraun werden,

[1] KRAUS, *Bot. Zeitg.* 1872 S. 109, 127, 558, vgl. auch H. v. MOHL, *Verm. Schriften botan. Inhalts*, Tübingen 1846, S. 375, ASKENASY, *Bot. Zeitg.* 1867 S. 229, 1875 S. 457.

eine Färbung, die sie indess im Frühling wieder gegen eine freudig grüne vertauschen. Diese Veränderung ist übrigens streng localisirt und zeigt sich nur auf der Oberseite der Blätter frei in die Luft ragender Zweige. Ist ein Blatt durch ein anderes an irgend einer Stelle gedeckt, so bleibt es an dieser grün, während die ungedeckten Stellen rothbraun werden. Wie KRAUS weiter gefunden, bleibt bei dieser Veränderung der goldgelbe Bestandtheil (Xanthophyll) des Blattgrüns vollkommen intact, während der blaugrüne (Kyanophyll) eine leichte Modification erleidet, die spectralanalytisch durch gewisse Aenderungen im Absorptionsspectrum charakterisirt ist.

Wie schon angedeutet, geht mit der Verfärbung Hand in Hand in vielen Fällen ein Zerfall des Chlorophyllkorns selbst. Nach KRAUS enthalten die Pallisadenzellen des Blattfleisches verfärbter Blätter oft wolkig vertheilte, lebhaft rothbraun oder kupferroth gefärbte Protoplasmamassen, in denen man wohl überall den Zellkern, nirgends aber Chlorophyllkörner gewahrt. Es ist verhältnissmässig selten, dass da und dort ein verschwommener braun oder roth gefärbter Protoplasmaballen die ehemaligen Chlorphyllkörner verräth. Diese Zellschicht hebt sich gewöhnlich scharf ab von der unterliegenden, in welcher zwar ebenfalls für gewöhnlich keine intacten Chlorophyllkörner, sondern körniges, hier aber gelbgrün oder bräunlichgrün gefärbtes Protoplasma vorhanden ist, wobei aber häufig die halb zerfallenen Chlorophyllkörner gleicher Farbe wieder zu erkennen sind. Die Zellen endlich des sog. Schwammparenchyms enthalten meist unveränderte Chlorophyllkörner, nur hin und wieder sind dieselben im Protoplasma aufgelöst, letzteres aber dann stets rein grün gefärbt.

Die rothbraune Färbung solcher Blätter lässt sich aufheben und in Grün zurückverwandeln einfach dadurch, dass man die betreffenden Pflanzen aus der Winterkälte in das geheizte Zimmer bringt. Die Zeit, in welcher das geschieht, ist verschieden, bei *Buxus arborescens* in 3—5, höchstens 8 Tagen, bei *Thuja* in 2—3 Wochen. Der anatomische Verfolg bei *Buxus* zeigt dann, dass das Protoplasma der Zellen nach 1—2 Tagen homogen wird, an den Wänden sich sammelt, dann wie bei der Chlorophyllkornbildung im Finstern durch Furchung in Körner zerfällt, wobei die rothbraune Färbung derselben Schritt für Schritt zu einer gelbgrünen und schliesslich rein grünen wird, so dass nach Verlauf der angegebenen Zeit die Wände mit lebhaft grünen, homogen erscheinenden, scharf umgrenzten Chlorophyllkörnern belegt sind. Dabei ist es gleichgültig, ob das Licht Zutritt hat oder nicht. Im Finstern gehaltene Zweige repariren ihre Körner nach Form und Farbe ebenso wie die im Licht stehenden.

Ueber die Ursache dieser Erscheinung sind die Meinungen getheilt. KRAUS hält sie für eine reine, ohne Mithülfe des Lichts erfolgende Kältewirkung. Die Thatsache, dass nur die Blätter verfärbt werden, welche von anderen ungedeckt sind, während die mehr oder weniger bedeckten Blätter die Farbenveränderung nicht oder nur theilweise zeigen, erklärt sich nach demselben dadurch, dass gerade die freien unbedeckten Stellen der Kältewirkung am meisten durch Ausstrahlung ausgesetzt sind. Mit dieser Erklärung stimmt die fernere wiederholte Wahrnehmung an *Buxus*, *Thuja* und *Taxus* überein, dass alle Blätter, die sich während

kalter Nächte bereifen, auch missfarbig werden, während alle nicht vom Reif getroffenen Blätter oder Blattstellen unverfärbt bleiben. Diese Erscheinung tritt so prägnant auf, dass aus der Stärke des aufsitzenden Reifes am Morgen mit Sicherheit auf die Grösse der bei dem Abstreifen desselben zum Vorschein kommenden Missfärbung geschlossen werden kann. Hiergegen macht BATALIN[1] die sehr einleuchtende Bemerkung, dass die Wärmestrahlung aus dem Grunde keine bedeutende Rolle spielen könne, weil sogar bei sehr grosser Kälte (— 20° R.) und bei starken Winden in den Blättern der inneren Zweige keine merkliche braune Färbung wahrnehmbar werde. Diese Erfahrung in Verbindung mit einem Versuche ASKENASY's, der einen Thujazweig 36 Stunden bei Lichtabschluss in einer Kältemischung bis zu —16° liess, ohne beim Vergleich mit abgerissenen Stücken derselben Sprosse den geringsten Farbenunterschied wahrnehmen zu können, spricht wohl mehr für die Auffassung, dass auch hier das Licht im Verein mit starker Kälte als Ursache der Verfärbung anzusehen sei.

4. Zersetzung des Chlorophylls durch Säuren. Versetzt man eine Chlorophylllösung mit einer geringen Menge Salzsäure, so verfärbt dieselbe sich augenblicklich, und man erhält eine bräunlichgelbe Flüssigkeit. Fügt man mehr Säure hinzu, oder lässt man die Säure länger einwirken, so wird die Flüssigkeit blaugrün. In etwas anderer Form angestellt bildet dieser Versuch die Grundlage für die ursprüngliche Anschauung FREMY's[2], dass sich das Chlorophyll in einen blaugrünen und gelben Bestandtheil zerlegen lasse. Schüttelt man nämlich eine Chlorophylllösung mit Salzsäure und Aether, so färbt sich erstere schön indigblau, letzterer gelb. Beide Farbstoffe, von FREMY Phyllocyanin und Phylloxanthin genannt, hielt derselbe für Spaltungsstücke des Chlorophylls. Das Irrthümliche dieser Auffassung liegt indess klar am Tage.[3] Beide Farbstoffe, der grüne wie der gelbe, entstehen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander. Das erste Product der Einwirkung von Säuren auf das Blattgrün ist stets der gelbe Farbstoff, aus diesem entsteht dann erst durch weitere Einwirkung der blaugrüne. Wenn bei dem Versuch FREMY's beide Farbstoffe gleichzeitig zu entstehen scheinen, so liegt dies einfach an der ungleichen Vertheilung der angewandten Salzsäure in der ätherisch-wässrigen und alkoholisch-wässrigen Flüssigkeit, die sich nicht vollkommen mischen. In der ersteren bleibt der primär entstandene gelbe Farbstoff zunächst unverändert, weil sie die an Salzsäure ärmere ist, in der zweiten erfolgt die Umbildung desselben zu dem blauen Farbstoff, weil selbstverständlich die Hauptmasse der Säure in die weingeistige Flüssigkeit

---

[1] BATALIN, *Bot. Zeitg.* 1874 S. 439.

[2] FREMY, *Compt. rend.* 50. Bd. S. 405.

[3] Da die Anfangswirkung der Salzsäure in der Entstehung einer braungelben Flüssigkeit besteht, die von der Anwesenheit des blauen Phyllocyanins von FREMY keine Spur einer Andeutung enthält, während auf stärkeren Säurezusatz die blaue Färbung bemerklich wird, so müsste man, wie M. MICHELI (*Bot. Zeitg.* 1867 S. 340) bemerkt, annehmen, dass das Phyllocyanin durch wenig Salzsäure zersetzt, durch viel wieder gebildet würde, wollte man mit FREMY die Säurewirkung als eine sofortige Spaltung der Blattgrüns in Phyllocyanin und Phylloxanthin auffassen.

übergehen wird. Aehnlich wie Salzsäure wirken auch Schwefelsäure und Salpetersäure.[1] Nach einer kurzen Notiz von FILHOL[2] giebt Chlorophylllösung mit wenig Salzsäure behandelt einen schwärzlichen Niederschlag, der bei den Monocotylen krystallinisch, bei den Dicotylen dies nicht ist.

Auch durch organische Säuren wird das Chlorophyll zersetzt, wobei die Flüssigkeit gelb- bis braungrün wird. Dieser Nachweis ist deshalb wichtig, weil von verschiedenen Seiten, namentlich auch von FILHOL[3], die Anwendung von Weinsäure und Aepfelsäure zur Isolirung der im Blattgrün präexistirenden Farbstoffe empfohlen worden ist. Die Veränderung, die das Blattgrün durch die genannten Säuren oder Citronensäure und Oxalsäure erleidet, erstreckt sich nach KRAUS namentlich auf den blaugrünen Bestandtheil desselben, der durch die Säurebehandlung in schwärzlichen Flocken gefällt wird. Mag man denselben nach dem Filtriren vom Filter sofort aufnehmen oder nach dem Auswaschen mit Kreide neutralisiren, immer erhält man eine Lösung, deren bräunliche Farbe von vornherein auf die Zersetzung hinweist und die spectralanalytisch sich unzweifelhaft als ein Säurezersetzungsproduct kund giebt. Dagegen zeigt der im Filtrat bleibende gelbe Farbstoff die charakteristischen drei Bänder des Xanthophylls zunächst unverändert. Freilich darf man dabei keinen zu grossen Ueberschuss von Säure zusetzen, jedenfalls denselben nicht zu lange mit dem Farbstoff in Berührung lassen, sonst zersetzt sich der gelbe Farbstoff, was man nicht sowohl an einem Farbenwechsel, als an dem Verschwinden der drei Absorptionsstreifen gewahrt. Man erhält also auf diese Weise den gelben Bestandtheil des Chlorophylls unverändert und mit denselben optischen Eigenschaften, wie nach der Entmischungsmethode mit Benzol. Das Verfahren ist aber jedenfalls unsicher.

In ähnlicher Weise wie die organischen Säuren wirken auch die sauren organischsauren Salze. Eine Chlorophylllösung, mit einigen Tropfen sauren weinsauren Kali's versetzt, bleibt zunächst oft auf Stunden hinaus unverändert; erwärmt man, so erhält man häufig eine Zersetzung, stets aber tritt dieselbe ein, wenn die Lösung etwa 24 Stunden sich selbst überlassen wird. Gleiche Resultate erhält man mit saurem äpfelsauren Kalk.

5. Modificirtes Chlorophyll. Mit diesem Namen bezeichnete STOCKES[4] eine Substanz, die er als Absatz aus einer Blattgrünlösung nach längerer Zeit erhielt, und die mit Alkohol behandelt keine rein grüne, sondern eine olivenfarbige Flüssigkeit gab. Man erhält das modificirte Blattgrün, wenn man eine alkoholische Blattgrünlösung längere Zeit (monate- oder jahrelang) bei geringen Helligkeiten oder im Dunkeln sich selbst überlassen stehen lässt. Das modificirte Blattgrün wird wohl auch hier und da mit dem Namen „zersetztes Chlorophyll" bezeichnet.

---

[1] Geringe Unterschiede in der Wirkungsweise dieser Säuren will MICHELI (*loc. cit.*) gefunden haben. Doch können hier so viele Nebenumstände (Concentrationsverhältnisse etc.) mitbestimmend eingreifen, dass solche Verschiedenheiten ebenso gut als accessorische wie als specifische angesehen werden können.

[2] FILHOL, *Bot. Zeitg.* 1875 S. 46.

[3] FILHOL, *Annales de Chim. et de Phys.* [4] 14. Bd. S. 332.

[4] STOCKES, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 1854, IV. Erg.-Bd. S. 218.

Es zeichnet sich durch grössere Beständigkeit aus und wird durch Insolation viel schwieriger entfärbt als das frische Chlorophyll. Genaueres darüber kann erst im folgenden § mitgetheilt werden, nachdem wir die feineren Mittel zu seiner Erkennung und Verfolgung kennen gelernt haben werden. Das modificirte Blattgrün ist wahrscheinlich ein durch freiwillige schwache Säuerung der Lösung entstandenes Product (vgl. § 5).

6. Zersetzungen des Blattgrüns durch Metalloxyde. Die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden wirken bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Siedehitze schnell zerstörend ein. Genaueres hierüber in § 6.

DIE OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN DES VERÄNDERTEN CHLOROPHYLLS.

§ 5.

Alle die im vorigen § betrachteten Veränderungen des Blattgrüns sind mit einer Veränderung der optischen Eigenschaften verbunden, die jetzt im Zusammenhang besprochen werden sollen. Es sind hierbei das Spectrum des unter dem Einfluss von Licht und Sauerstoff sich verfärbenden Chlorophylls, das Spectrum des von STOCKES sogenannten modificirten Blattgrüns und dasjenige des durch Säurewirkung veränderten Blattgrüns, oder, wie dieses der Kürze wegen genannt werden soll, des Säurechlorophylls, zu unterscheiden. Die letzteren beiden Spectren haben so viel Aehnlichkeit mit einander, dass hieraus die Identität der beiden sie erzeugenden Substanzen mit grosser Wahrscheinlichkeit folgt.

1. Das Spectrum des verfärbten Chlorophylls. Zur Beobachtung einer durch Luft und Licht sich verfärbenden Lösung wählt man am besten eine alkoholische, weil Alkohol unter allen hier in Frage kommenden Lösungsmitteln das beste Absorptionsmittel für Sauerstoff ist. Eine Lösung in Alkohol verfärbt sich aus diesem Grunde schneller, als eine solche in anderen Lösungsmitteln, was nothwendig zu sein scheint, wenn man die optischen Eigenschaften des verfärbenden Blattgrüns in voller Reinheit beobachten will. Wählt man ein anderes Lösungsmittel, z. B. Aether, so geht wegen der Länge der Zeit der Verfärbungsprocess nicht rein vor sich, sondern gemischt mit demjenigen Process, welcher zu dem modificirten Blattgrün führt. Es geht dies namentlich aus der neueren Arbeit von GERLAND[1] hervor, und mancherlei kleine Differenzen, die sich zwischen den Angaben verschiedener Forscher finden, lassen sich dadurch erklären.

Eine alkoholische Auflösung des frischen Chlorophylls, bereitet durch Behandlung vorher mit Wasser ausgekochter Blätter von *Urtica dioica* mit Alkohol, entfärbt sich nach GERLAND in kräftigem Sonnenlicht auch in dickeren Schichten rasch. Bereits nach 5 Minuten wird eine Farbenveränderung sichtbar, nach 10 Minuten wird die Lösung oliven-

[1] GERLAND, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 143. Bd. S. 585.

farbig, nach $^1/_4$ Stunde braun, nach etwa einer Stunde hellgelb, und zeigt nun keine Spur mehr von Fluorescenz. Während dieses Vorganges werden die dunklen Absorptionsstreifen undeutlicher, heller und schmäler und verschwinden in der Reihenfolge ihrer Intensität, Band I also zuletzt. Ist auch dieses verschwunden, so wird die Lösung in dünneren Schichten nach 8tägiger Insolation fast farblos, in dickeren bleibt sie bräunlichgelb und zeigt dann nur noch eine continuirliche Absorption im brechbareren Theil des Spectrums. Dieselben Erscheinungen erhält man mit einer dem Licht des hellen oder nicht allzu bewölkten Himmels ausgesetzten Lösung, nur dass Alles viel langsamer vor sich geht.

Eine ätherische Chlorophylllösung verändert sich viel langsamer. Nach $1^1/_2$stündiger kräftiger Bestrahlung zeigt sich erst eine geringe Aenderung der Farbe, und zwar wird sie etwas dunkler. Ihr Spectrum zeigt nun deutlich einige der Eigenschaften des modificirten Chlorophylls.

Die Beschreibung, welche ASKENASY[1] von dem Spectrum einer insolirten ätherischen oder alkoholischen Blattgrünlösung giebt, weicht von der GERLAND's ab. ASKENASY hat beobachtet, dass der Streifen im Roth namentlich an seiner brechbareren Seite etwas abnahm, dass die anderen Streifen etwas schwächer wurden, endlich dass die Absorption im Blau sich in zwei Streifen getheilt zeigte, zwischen denen Licht hindurchging. Ein solches Spectrum zeigt einige der Charaktere des sich verfärbenden und des modificirten Chlorophylls zugleich. Die Abnahme von Band I an der brechbareren Seite, sowie die Theilung der Absorption im Blau sind Erscheinungen, die im Spectrum des modificirten Chlorophylls auftreten, während das Verblassen der übrigen Bänder für die Verfärbung des Blattgrüns charakteristisch ist. Das Spectrum von ASKENASY bezieht sich daher auf ein Chlorophyll, welches theils der Verfärbung, theils der Modification unterlag.[2] Solche Flüssigkeiten, die beide Charaktere zeigen, dürften nach GERLAND's Vorgang halbmodificirte zu nennen sein.

2. Das Spectrum des modificirten Chlorophylls ist nach HAGENBACH charakterisirt durch drei Punkte, nämlich 1) durch das Verschwinden vorhandener Streifen und das Auftreten neuer, 2) durch die Aenderung in der Reihenfolge in Bezug auf Intensität, und 3) durch Verschiebung der Streifen.

Die Streifen V, VI und VII des frischen Chlorophylls sind verschwunden, und an ihre Stelle ist eine continuirliche Absorption getreten, die sich auch bei fortschreitender Verdünnnng nicht in einzelne Bänder auflösen lässt, sondern in diesem Fall nur weiter nach dem violeten Ende zurückweicht. Bei einer Concentration, wo alle Bänder des modifi-

---

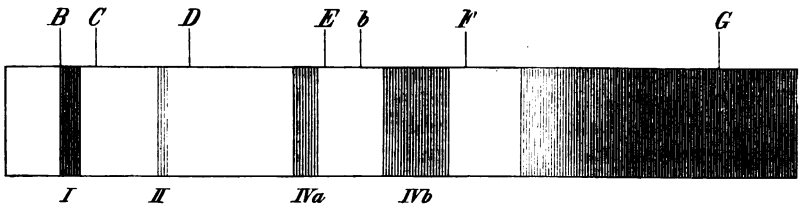
[1] ASKENASY, *Bot. Zeitg.* 1867 S. 228.

[2] Dass das Spectrum, welches ASKENASY in seinen insolirten Lösungen beobachtete, mehr das des modificirten Blattgrüns war, geht übrigens aus der ferneren Bemerkung hervor, dass eine Chlorophylllösung, die längere Zeit über den grünen Pflanzen, aus denen man sie darstellte, gestanden, oder eine solche, die durch Wiederauflösen des durch Abdampfen erhaltenen festen Rückstands gewonnen ist, ähnliche Veränderungen im Spectrum zeigen soll, wie die insolirte Lösung. Die genannten Operationen führen aber unzweifelhaft zum modificirten Blattgrün.

cirten Spectrums getrennt sichtbar sind, beginnt die Endabsorption schwach schattenartig gleich hinter *F*, so dass ein Theil des Blau zum Vorschein kommt. Bei schwächerer Concentration wird noch mehr vom Blau sichtbar.

Neu entstanden ist im modificirten Spectrum im Grün ein ziemlich intensives Band, welches nahezu den ganzen Raum zwischen *b* und *F* verdüstert. Es wird nach dem Vorgang von KRAUS als IV *b* bezeichnet. Ihm zunächst, nach der weniger brechbaren Seite fortschreitend, liegt ein schmäleres aber sonst an Schwärze gleiches Band dicht an *E*. Dieses Band ist nichts weiter als das Band IV des normalen Chlorophylls, das nur an Breite und namentlich an Stärke sehr bedeutend zugenommen hat. Es wird daher nach KRAUS als IV *a* bezeichnet.

Fig. 4.



Absorptionsspectrum des modificirten Chlorophylls, $^1/_2$jährig, *Brassica oleracea*.

Band III des frischen Spectrums ist häufig gänzlich verschwunden (wie Fig. 4 darstellt) oder hat, wenn sichtbar, nicht nur stark abgenommen, sondern auch seine Lage geändert, indem es, im normalen Spectrum *D* nahe, jetzt näher an *E* gerückt ist. Aehnliche Veränderungen hat Band II erlitten, es ist bedeutend schwächer geworden und liegt jetzt *D* näher als *C*. Band I endlich ist auch im modificirten Spectrum das intensivste. Es ist kohlschwarz, auf der Seite gegen das rothe Ende ziemlich scharf abgeschnitten, auf der brechbareren Seite dagegen stärker schattenartig verlaufend als im Normalzustand. Nach GERLAND und RAUWENHOFF ist es ebenfalls deutlich in zwei Theile gegliedert. Eine Verschiebung des Bandes giebt sich in schwachem Grade zu erkennen, indem der Beginn der starken Absorption nach dem rothen Ende etwas verrückt ist. Diese Lageveränderung ist übrigens nach KRAUS nur eine scheinbare. Das Band hat nämlich gegen das normale gehalten an Breite etwas abgenommen, und zwar ist diese Abnahme hauptsächlich auf der brechbareren Seite geschehen. In Folge dessen ist die Mitte des Bandes scheinbar weiter gegen das rothe Ende gerückt.

Die Reihe der Streifen nach ihrer Intensität geordnet beginnt mit I, dann folgt die continuirliche Endabsorption, dann IV *a*, IV *b*, II und endlich III. Demnach erscheint bei zunehmender Concentration zuerst Band I, hierauf aber nicht, wie man nach dem Anblick, den das Spectrum mittlerer Concentration gewährt, erwarten sollte, die Endabsorption, sondern deutlich IV *b* und IV *a* in der genannten Reihenfolge, dann die Endabsorption, endlich die Bänder II und III. Bei weiter zunehmender Con-

centration rückt die Endabsorption vor, so dass endlich IV*b* mit dieser zusammenfliesst. Zuletzt bleibt nur noch deutlich sichtbar das Roth zwischen I und II und das Gelb. Das weniger brechbare Roth vor I verschwindet schon vorher. Das modificirte Chlorophyll unterscheidet sich also auch in der Art, wie bei zunehmender Concentration die Lichtstrahlen verschwinden, sehr wesentlich von dem normalen. Während bei diesem zuletzt Grün und Roth, schliesslich nur Roth vor der Linie *B* übrig bleibt, scheint hier das Roth zwischen I und II und das um *D* gelegene Gelb länger zu beharren. Uebrigens ist schon bei Lösungen mittlerer Concentration die im Vergleich zum normalen Spectrum grössere Helligkeit zwischen I und II auffallend bemerkbar.

Das modificirte Blattgrün erleidet unter dem Einfluss des Lichts eine weitere Farbenveränderung (wobei nach GERLAND die Gegenwart von Sauerstoff nicht nothwendig ist. S. 32). Hierdurch entsteht zuletzt eine fast wasserhelle Flüssigkeit mit einem Stich ins Grünliche. Da diese Veränderung somit nicht eigentlich mit einer Farbenänderung verbunden ist, sondern nur mit einer Abschwächung der Farbe, so bezeichnet sie GERLAND als Verblassen. Dieser Process ist also streng zu unterscheiden von der Verfärbung. Letztere ist ein Oxydationsprocess des normalen Chlorophylls, der sich dem unbewaffneten Auge durch eine Aenderung der Farbe sichtbar macht. Das Verblassen ist eine Zerstörung des modificirten Chlorophylls lediglich unter dem Einfluss des Lichts ohne Farbenänderung. Damit das Verblassen vollständig und rein vor sich gehe, hat man für eine vollständig modificirte Chlorophylllösung zu sorgen, in welcher, wie GERLAND betont, namentlich der blaue Streifen zwischen IV*b* und der Endabsorption sehr hell sein muss, was nicht in allen modificirten Lösungen der Fall ist. Je weniger vollständig die Modification ist, um so mehr tritt bei der Insolation mit dem Verblassen ein Verfärben ein, doch bleibt auch dabei immer eine grünlichere Farbe als beim Verfärben des frischen Chlorophylls.

Das Verblassen des modificirten Blattgrüns geht ungleich langsamer vor sich, als das Verfärben des frischen. Nach 42stündiger Insolation einer vollständig modificirten ätherischen Lösung sah GERLAND die Flüssigkeit erst um so viel heller geworden, dass nunmehr eine Schicht von 15 Millim. Dicke etwa so dunkel war, wie eine Schicht der ursprünglichen Lösung von 2,5 Millim. Dicke. Nachdem sie 40 Tage lang an einem Fenster hängend theils dem directen, theils dem durch Wolken getrübten Sonnenlicht ausgesetzt gewesen war, zeigte sie immer noch Spuren von Band I und deutliche Fluorescenz. Zuletzt wurde sie fast wasserhell mit einem Stich ins Grünliche, indem die Fluorescenz und Absorption gänzlich verschwanden. Eine alkoholische Lösung des vollständig modificirten Chlorophylls verhält sich ebenso, nur dass der beschriebene Vorgang schneller erfolgt.

Halbmodificirte Lösungen verfärben und verblassen ebenfalls viel langsamer als frische Blattgrünlösungen. Eine solche alkoholische Flüssigkeit, die durch monatelanges Stehen in wenig intensivem Tageslicht entstanden war, und ein zwischen dem des frischen und modificirten Chlorophylls stehendes Absorptionsspectrum zeigte, entfärbte sich, wie GERLAND

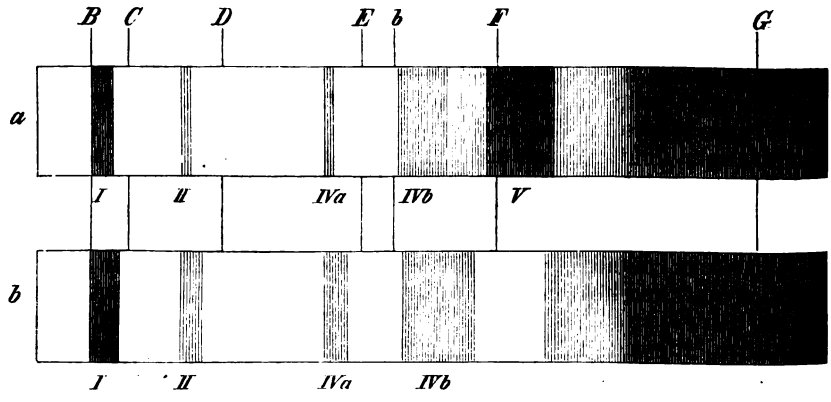
beobachtete, in folgender Weise: Nachdem die Lösung 8 Stunden im Scheine der vom wolkenlosen Himmel strahlenden Sonne, sowie mehrere Tage lang im vollen Tageslicht gestanden hatte, war die Farbe heller, wie früher, Braun mit einem Stich ins Grün. Das Spectrum zeigte noch alle Bänder, aber in viel geringerer Intensität als sonst, auch war die Endabsorption mehr nach dem Violet verschoben. Nach weiterer 8stündiger ununterbrochener, 6stündiger durch vorüberziehende Wolken mitunter unterbrochener Bestrahlung war, nachdem die Lösung ausserdem noch mehrere Tage lang dem vom hellen oder bewölkten Himmel ausgehenden Licht ausgesetzt gewesen war, noch eine Spur von Streifen I sichtbar, die Farbe der Lösung war die des verfärbten Chlorophylls mit einem Stich ins Grünliche. Nach nochmaliger 16stündiger kräftiger Insolation zeigten nur noch dickere Schichten eine Spur von Streifen I, doch war die Lösung, wenn auch in geringem Masse, grünlicher, als eine verfärbte frische. Weitere Bestrahlung liess auch Band I verschwinden, es blieb nur noch die Absorption des violeten Spectrumendes.

3. Das Spectrum des Säurechlorophylls. Das Spectrum des modificirten Chlorophylls ist ausserordentlich ähnlich dem Spectrum eines durch schwache Säurewirkung veränderten Chlorophylls. Eine mit einigen Tropfen Essigsäure, Aepfelsäure oder Weinsäure versetzte alkoholische Chlorophylllösung wird sofort gelbgrün. Spectralanalytisch ist der Vorgang, wie Fig. 5*a* zeigt, zunächst charakterisirt durch folgende Aenderungen in Bau, Lage und Zahl der Streifen. Band I wird schmäler und damit scheinbar weiter gegen das rothe Ende gerückt, Band II rückt gegen *D* näher und hat an Stärke abgenommen, Band III verschwindet, oder ist nach KRAUS, wenn vorhanden, ebenfalls weiter gegen das violete Ende gerückt. Band IV ist gleichfalls etwas weiter nach dem violeten Ende gerückt und hat an Stärke bedeutend zugenommen. Neu entstanden ist im Grün ein an Intensität dem vorigen gleiches Band, dessen Maximum *b* nahe liegt, das sich aber schleierartig und schlecht begrenzt nahe bis *F* fortsetzt. Beide Bänder entsprechen vollständig den Bändern IV*a* und IV*b* des modificirten Spectrums und werden daher ebenfalls mit diesen Nummern bezeichnet. Bei genügender Verdünnung erkennt man dann weiter, dass Band V des normalen Chlorophylls zunächst erhalten (vgl. Fig. 5*a*), und durch eine ziemlich breite Helligkeit von der letzten continuirlichen Endabsorption geschieden ist. Nach längerer oder kürzerer Zeit verschwindet Band V und nun hat man ein Spectrum, welches von dem des modificirten Chlorophylls nicht zu unterscheiden ist. Dasselbe ist in Fig. 5*b* für eine etwas grössere Concentration, als dem Spectrum 5*a* entspricht, dargestellt (vgl. Fig. 4). Bei grösseren Concentrationen fällt, wie bei dem modificirten Chlorophyll, die Helligkeit der gelben und orange Strahlen und die Verdüsterung der Strahlen vor *B* auf.

Dem Spectrum des durch freie Säuren zersetzten Chlorophylls ganz ähnlich ist auch das Spectrum des durch saure pflanzensaure Salze zersetzten Blattgrüns. Auf Grund der Uebereinstimmung in den optischen Eigenschaften lässt sich also behaupten, dass das sog. modificirte Chlorophyll ein durch freiwillige Säuerung der Lösung zersetztes Chlorophyll ist.

Da das Band V, welches, wie oben bemerkt, der Säurewirkung etwas länger widersteht, nach der Auffassung von KRAUS dem goldgelben Blattgrünbestandtheil angehört, so ist daraus zu schliessen, dass dieser, das Xanthophyll, durch die Säure etwas weniger schnell verändert wird, als der blaugrüne Bestandtheil, das Kyanophyll. In der That hat sich KRAUS überzeugt, dass auf Zusatz von Säuren zu dem nach seiner Methode isolirten Xanthophyll zunächst keine Aenderung im Spectrum wahrnehmbar wird, dass jedoch nach längerer Zeit ein Zusammenfliessen der Bänder eintritt. Dagegen zeichnet sich, wie zu erwarten stand, das isolirte Kyanophyll von KRAUS durch eine ausserordentliche Empfindlichkeit gegen Säuren aus. Ausser der sofortigen Aenderung der Bänder $1k$—$4k$, die der gleichen in der Chlorophylllösung entspricht, fliessen auch sofort die Bänder der brechbareren Seite zusammen und machen einer continuirlichen Absorption von Blau und Violet Platz.

Fig. 5.



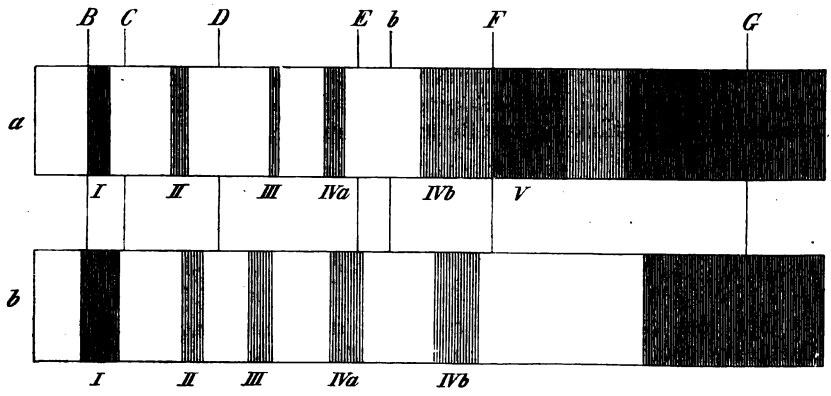
Absorptionsspectra des Essigsäure-Chlorophylls,
a. Anfangs-, b. Endwirkung. (*Anemone ranunculoides.*)

Durch Zusatz einer geringeren Menge einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, wird die Blattgrünlösung bräunlich-gelb, durch noch grössere Mengen Säure wird sie blaugrün. Diesen verschiedenen Farben entsprechend lassen sich auch etwas verschiedene Spectren beobachten, die aber mit dem Spectrum des Essigsäure-Chlorophylls die grösste Aehnlichkeit zeigen. Da FREMY den bei der Einwirkung von Salzsäure entstehenden gelben und blauen Farbstoff für Spaltungsstücke des Chlorophylls hielt, die er als Phyllocyanin und Phylloxanthin unterschied, so findet man in der Literatur hier und da beide Spectren als Phyllocyanin- und Phylloxanthinspectrum bezeichnet.

Das Phylloxanthinspectrum ist in Fig. 6*a* dargestellt. Auch hier zeigt sich eine Verschiebung der Bänder II—IV nach der brechbareren Seite und eine Abnahme des Bandes I an der weniger brechbaren Seite.

Geringe Unterschiede vom Spectrum des Essigsäure-Chlorophylls zeigen sich in dem besseren Hervortreten von Band V, welches schon in sehr concentrirten Lösungen klar und deutlich von dem violeten Ende durch eine Helligkeit geschieden hervortritt, in der Erhaltung von Band III, welches auch in den entsprechend concentrirten Lösungen des Essigsäure-Chlorophylls nicht mehr sichtbar ist, und in der Schwäche von Band IV*b*. Letztere Erscheinung ist vielleicht nur eine durch Contrastwirkung bedingte. Das Band IV*b* sitzt unmittelbar an dem tiefschwarzen scharf geschnittenen Band V an und erscheint vielleicht nur im Vergleich mit diesem so schwach. Beide Bänder erscheinen im Vergleich mit dem Essigsäure-Chlorophyll etwas nach der brechbareren Seite verschoben. Die Bänder VI und VII sind zu einer continuirlichen Endabsorption zusammengeflossen. In concentrirteren Lösungen des Farbstoffs fällt

Fig. 6.



Absorptionsspectra des Phylloxanthins (a) u. des Phyllocyanins (b). (*Allium ursinum.*)

ebenfalls die Helligkeit des Orange und namentlich des Gelb und die Lichtschwäche des Roth vor *B* im Vergleich mit dem normalen Spectrum auf.

Das Spectrum des durch längere Einwirkung der Salzsäure blaugrün gewordenen Farbstoffs, das sog. Phyllocyaninspectrum (Fig. 6*b*), ähnelt wieder durchaus dem Spectrum des Essigsäure-Chlorophylls. Band I ist in voller Stärke erhalten, die Bänder II—IV*b* sind sehr schwach geworden, aber deutlich erhalten und scheinen noch etwas weiter gegen das brechbarere Ende gerückt zu sein. Band V ist vollständig verschwunden, die continuirliche Endabsorption noch weiter nach dem violeten Ende zurückgewichen.

Stellt man den Versuch nach dem Verfahren FREMY's an, indem man eine ätherische Blattgrünlösung mit Salzsäure schüttelt, so giebt die ätherische braungelbe Lösung, wie ASKENASY[1] gezeigt hat, ein

[1] ASKENASY, *Bot. Zeitg.* 1867 S. 229.

Spectrum, das mit dem der Anfangswirkung, die untere salzsäurehaltige blaugrüne Flüssigkeit ein Spectrum, das mit dem der Endwirkung nahe übereinstimmt. Die auf diese Weise scheinbar gleichzeitig entstehenden Farbstoffe sind also auch hiernach identisch mit den nach- und auseinander entstehenden, deren Spectren eben besprochen worden sind.

Was endlich den durch Licht und Kälte veränderten Farbstoff in den Blättern immergrüner Gewächse anlangt, so hat eine weitere Untersuchung von KRAUS[1] gezeigt, dass man denselben wahrscheinlich gleichfalls als eine durch schwache Säurewirkung hervorgerufene Modification zu betrachten hat. Der Farbstoff enthält den goldgelben Chlorophyllbestandtheil vollkommen unverändert, wie daraus hervorgeht, dass er, in isolirtem Zustand nach der Benzol-Methode dargestellt, dieselben drei Absorptionsstreifen giebt, wie aus frischem Blattgrün gewonnen. Dagegen zeigt sich das Kyanophyll modificirt. Band 1*k* und 2*k* sind völlig unverändert, 3*k* ist beträchtlich schwächer, 4*k* ansehnlich stärker geworden, 5*k* liegt nicht, wie gewöhnlich, zwischen *F* und *G*, sondern auf der ersten Linie. Zwischen 4*k* und 5*k* ist eine mehr als gewöhnliche Verdüsterung vorhanden. Es ist dies eine Andeutung des Bandes IV*b* des modificirten Chlorophylls, ebenso weist die Schwächung beziehentlich Verstärkung von 3*k* und 4*k* auf dieses hin.

DIE CHEMISCH UNTERSUCHTEN ABKÖMMLINGE DES CHLOROPHYLLS.

§ 6.

Mit der chemischen Untersuchung der Zersetzungsproducte des Blattgrüns hat sich namentlich FREMY[2] beschäftigt. Eine Reindarstellung der mit Hülfe von Säuren entstehenden Körper war nicht möglich, dagegen gelang es FREMY, aus dem durch gewisse Metalloxyde zersetzten Chlorophyll bestimmte Spaltungsstücke darzustellen. Erhitzt man durch Thonerde gereinigtes Blattgrün (S. 10) eine genügende Zeit mit Barythydrat, so spaltet es sich in zwei Körper, die FREMY wegen ihrer vermuthlichen Identität mit den Abkömmlingen der sauren Zersetzung als Phylloxanthin und Phyllocyaninsäure bezeichnet. Das erstere, welches ein neutraler in Wasser unlöslicher Körper ist, schlägt sich beim Kochen mit einem unlöslichen Barytsalz der letzteren nieder. FREMY vergleicht das Verhalten des Blattgrüns in dieser Beziehung mit einem Fett. Das neutrale Phylloxanthin entspricht dem Glycerin, und die Phyllocyaninsäure ist als eine blaugefärbte Fettsäure zu betrachten. Aus diesen Worten geht übrigens die wahre Auffassung des Verhältnisses von FREMY hervor. Das Chlorophyll ist nach seiner Meinung nicht, wie öfters angenommen worden ist, ein Gemenge eines gelben und blauen Körpers, das seine Färbung dieser Farbenmischung verdankt, sondern eine grüne Substanz, die sich durch chemische Eingriffe in eine

[1] KRAUS, *Bot. Zeitg.* 1872 S. 559
[2] FREMY, *Compt. rend.* 61. Bd. S. 188.

gelbe und eine blaue Substanz zerlegen lässt. Dass auch diese Auffassung, soweit wenigstens das Verhalten der Säuren zum Chlorophyll in Frage kommt, irrthümlich ist, wurde früher mehrfach hervorgehoben.

Die durch die Einwirkung des Baryts entstandene Masse wird mit Alkohol behandelt. In diesem löst sich das Phylloxanthin und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung wieder ab. Die Phyllocyaninsäure erhält man durch Zersetzung ihres Barytsalzes mit Schwefelsäure. Das Phylloxanthin ist neutral, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und endlich krystallinisch. Es krystallisirt bald in gelben Blättchen, bald in röthlichen Prismen, welche in ihrem Aussehen Aehnlichkeit mit dem zweifach chromsauren Kali haben; wie dieses besitzt es auch eine grosse tingirende Kraft. Durch concentrirte Schwefelsäure geht die Farbe des Phylloxanthins in ein prächtiges Blau über.

Die Phyllocyaninsäure ist ebenfalls unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und ertheilt diesen Flüssigkeiten eine olivengrüne, im reflectirten Licht braunrothe oder gelbliche Färbung. Alle ihre Salze sind braun oder grün, nur die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich. Die Säure löst sich in Schwefelsäure oder Salzsäure, je nach der Concentration, mit grüner, röthlicher, violeter oder schön blauer Farbe. Durch einen Ueberschuss von Wasser wird die Phyllocyaninsäure aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

Eine quantitative Untersuchung dieser oder ähnlicher Zersetzungsproducte hat Kromayer[1] angestellt. Derselbe benutzte zur Zersetzung des Chlorophylls eine alkoholische Kalilösung, mit welcher die alkoholische Chlorophyllösung (aus Weizenblättern) gekocht wurde. Aeusserlich wurde hierbei keine Veränderung wahrnehmbar. Sobald aber die mit Wasser verdünnte grüne alkoholische Lösung mit Salzsäure neutralisirt war, entstand sofort ein gelber Niederschlag, während die von diesem getrennte Flüssigkeit eine prachtvoll blaue Färbung annahm, die bei auffallendem Licht kupferroth schillerte. Aus dem gelben Niederschlag lässt sich nach Kromayer keine, sichere Merkmale der Reinheit darbietende Substanz isoliren. Dagegen erhält man aus der sauren blauen Flüssigkeit durch folgendes Verfahren ein solches Product: Man versetzt dieselbe so lange mit Bleiessig, als noch ein grünlich grauer Niederschlag entsteht, der dann unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das Filtrat vom Schwefelblei ist farblos, der Farbstoff ist also unlöslich geworden. Man schüttelt daher zunächst den Schwefelwasserstoffniederschlag mit Aether, welcher den letzten Rest des noch anhängenden gelben Farbstoffs hinwegnimmt, während der blaue, in Aether schwerlösliche bei dem Schwefelblei zurückbleibt. Man kann den letzteren ausziehen und in fester Form gewinnen, wenn man das Schwefelblei mit Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt sind, in der Kälte behandelt, und die Lösung dann der langsamen Verdunstung überlässt. Der Farbstoff scheidet sich hierbei als schön dunkelblaue Masse ab, die durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigt wird. Nach dem Trocknen stellt das Phyllocyanin (Kromayer hält seine Substanz im Gegensatz zu Fremy

[1] Kromayer, *Archiv d. Pharm.* 156. Bd. S. 164.

für den basischen Bestandtheil des Chlorophylls) einen spröden dunkelblauen Körper dar. Mit Salpetersäure erhitzt färbt er sich erst grün, dann orange, zuletzt gelb. Alkohol löst das Phyllocyanin leicht mit blauer Farbe, Salzsäure färbt die alkoholische Lösung prachtvoll blaugrün. Beim Glühen erwies sich die Substanz aschefrei. Die Analyse führte zu der Formel C_{34} H_{68} N_4 O_{17}.

DIE PHYSIOLOGISCHE BEDEUTUNG DES CHLOROPHYLLS.

§ 7.

Das Chlorophyll hat die Aufgabe, den Uebergang von Kohlensäure und Wasser in Stärke oder dieser physiologisch gleichwerthige Stoffe zu vermitteln. Ueber die Art und Weise dieser Vermittelung sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, die zur Erklärung mehr die physikalischen oder mehr die chemischen Eigenschaften benutzen. Zur ersteren Klasse gehört die Anschauung LOMMEL's.[1] Derselbe glaubt annehmen zu können, dass diejenigen Strahlen die bei der Kohlensäurezersetzung in Pflanzen wirksamsten seien, welche im Chlorophyll am stärksten absorbirt werden und zugleich eine hohe mechanische Intensität (Wärmewirkung) besitzen. Hiernach käme dann der höchste Assimilationswerth den rothen Strahlen zwischen *B* und *C* zu, welchen der dunkelste und am schärfsten abgegrenzte Absorptionsstreifen entspricht, den Chlorophylllösungen in der minder brechbaren Hälfte des Sonnenspectrums aufzuweisen haben. Die nur sehr schwach absorbirbaren äussersten sichtbaren rothen Strahlen würden so gut wie gar nichts, die nur schwächer absorbirbaren orangen, grünen und gelben Strahlen nur wenig bei der Kohlensäurezersetzung zu leisten haben, obgleich namentlich den orangen und gelben eine hohe mechanische Intensität zukommt. Letztere ist aber gering für die blauen und stärker brechbaren Strahlen und deshalb käme diesen, obgleich sie leicht absorbirt werden, ein geringer Assimilationswerth zu. Vergleicht man nun mit diesen aus der Annahme LOMMEL's sich ergebenden Folgerungen die Thatsachen, so ergiebt sich deren Unhaltbarkeit. Die zur Kohlensäurezersetzung in der Pflanze geeignetsten Strahlen sind nämlich gerade die verhältnissmässig schwach absorbirbaren in Gelb und die benachbarten, welche für unser Auge die grösste Helligkeit besitzen.[2]

Eine mehr von chemischen Gesichtspunkten ausgehende Erklärung der Bedeutung des Chlorophylls für die Assimilation ist von WIESNER[3] gegeben. Dieselbe geht aus von der Thatsache, dass eine an Licht und Luft befindliche Chlorophylllösung oxydirt wird und schliesst daraus, dass ein ähnlicher Erfolg auch in der lebenden Pflanze eintreten könne, nur mit dem Unterschied, dass hier nicht freier Sauerstoff, sondern

---

[1] LOMMEL, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 144. Bd. S. 581.
[2] Vgl. PFEFFER, *Bot. Zeitg.* 1872 S. 425.
[3] WIESNER, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 69. Bd. I. Abth. S. 59.

der gebundene Sauerstoff der Kohlensäure zur Oxydation des Blattgrüns verwandt werden würde. Mit anderen Worten: WIESNER vermuthet in dem Chlorophyll das Reductionsmittel der Kohlensäure und erwartet daher, auch durch Einleiten von Kohlensäure in künstlich bereitete Chlorophyllösungen eine Reduction der ersteren unter günstigen, vor der Hand nicht bekannten Bedingungen bewerkstelligen zu können.

Dieser Meinung stehen bedeutende Schwierigkeiten entgegen. Es ist nicht einzusehen, wie das Blattgrün dazu käme, sein Sauerstoffbedürfniss gerade aus der so äusserst schwierig reducirbaren Kohlensäure zu decken, unter Bedingungen, unter denen, wie im Chlorophyllkorn, ihm jederzeit reichlich freier Sauerstoff zu Gebote stehen muss. Ferner ist es, wie WIESNER selbst bemerkt, sehr schwer, nach dieser Annahme die Herkunft des bei der Assimilation frei werdenden Sauerstoffs zu erklären. Man müsste dann die weitere Vorstellung hinzufügen, dass das auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure oxydirte Blattgrün fortwährend den erst aufgenommenen Sauerstoff wieder entliesse und sich dadurch wieder regenerire, um sofort das Spiel von Neuem zu beginnen. Es wäre dies, um ein Beispiel zu gebrauchen, etwa ein Process, der mit der bekannten Zersetzung des unterchlorigsauren Kalks beim Kochen mit einer Spur Kobaltoxyd, Kupferoxyd etc. zu vergleichen wäre. Bei diesem Vorgang wird fortwährend aus dem Unterchlorigsäuresalz Sauerstoff entwickelt, ohne dass das Metalloxyd scheinbar die geringste Zersetzung erleidet. Man erklärt sich bekanntlich diesen katalytischen Einfluss des Metalloxydes durch die Annahme, dass dasselbe in Berührung mit der Chlorkalklösung fortwährend in ein höheres Oxyd verwandelt werde, welches indess bei der Entstehungstemperatur ebenso rasch wieder in Sauerstoff und das ursprüngliche Oxyd zerfiele. Ganz ohne Beispiel würde demnach die Rolle, die man nach WIESNER dem Chlorophyll zuzuertheilen hätte, nicht dastehen. Wie ein beliebiges Metalloxyd aus einem beliebigen Quantum Chlorkalk allen Sauerstoff entwickelt, sich aber am Ende wieder als das vorfindet, was es gewesen, so würde eine kleine Menge Blattgrün aus einer beliebigen Menge Kohlensäure Sauerstoff entwickeln, ohne, scheinbar wenigstens, dabei eine Veränderung zu erleiden.

Die Annahme WIESNER's über die Bedeutung des Chlorophylls mit der obigen Erweiterung würde es ferner nothwendig erscheinen lassen, dass bei denjenigen Lichtintensitäten, bei welchen die stärkste Sauerstoffentwicklung aus der Pflanze stattfindet, auch die lebhafteste Regeneration des Blattgrüns stattfinden, d. h. die Pflanze unter diesen Bedingungen am lebhaftesten grün bleiben müsste. Sie müsste mindestens ebenso grün bleiben, wie bei Lichtintensitäten, die nur eine geringe Sauerstoffentwicklung hervorzurufen im Stande sind. Dies ist nun gerade nicht der Fall. WIESNER hält es vielmehr nach seinen Beobachtungen für sehr wahrscheinlich, dass die Helligkeiten, bei welchen die Blattgrünzerstörung (durch Oxydation) beginnt, dieselben sind, bei denen die Kohlensäurezersetzung oder Sauerstoffabscheidung anhebt, und für gewiss, dass die Lichtintensitäten, welche eine deutliche Kohlensäurezersetzung einleiten, mit jenen zusammenfallen, bei welchen die Chlorophyllzerlegung eine auffällige

ist. Hieraus muss man also schliessen, dass die Sauerstoffabscheidung nicht mit einer Regeneration des Blattgrüns im Zusammenhang steht, sondern dass das durch die Kohlensäure oxydirte Blattgrün, wenn es seinen Sauerstoff wieder abgiebt, in einen anderen Körper, der nicht mehr Chlorophyll ist, verwandelt wird. Da aber die Pflanze fortwährend des Chlorophylls bedarf, um neue Mengen von Kohlensäure zu reduciren, so entsteht nun die weitere Schwierigkeit, zu erklären, aus welchen Substanzen die Pflanze das ihr nothwendige Reductionsmittel fortwährend neu bildet und was aus dem veränderten Blattgrün wird. Dass die Neubildung des Reductionsmittels nicht aus assimilirten Stoffen geschehen könnte, ist selbstverständlich, denn es hiesse offenbar einen Kreisprocess annehmen, wollte man sich denken, dass ein Theil der assimilirten, also durch Reduction entstandenen Verbindungen dazu dienen sollte, Sauerstoff aus der Kohlensäure aufzunehmen, um neue reducirte Substanz zu schaffen. Die Annahme Wiesner's über die Bedeutung des Chlorophylls als eines Reductionsmittels der Kohlensäure scheitert also in der That an der Schwierigkeit, die Herkunft des aus der assimilirenden Pflanze entwickelten Sauerstoffs zu erklären.

Eine zweite Hypothese über die Bedeutung des Blattgrüns hat Karl Kraus[1] ausgesprochen. Derselbe nimmt in der Pflanze ein Leukophyll und ein Chlorophyll an. Letzteres ist eine Art von Verbindung zwischen dem Leukophyll und den Reductionsproducten der Kohlensäure. Das Leukophyll begünstigt daher gewissermassen durch prädisponirende Verwandtschaft mit Hülfe des Protoplasmas die Reduction der Kohlensäure. Durch das Licht wird nun die Verbindung zwischen Reductionsproduct und Leukophyll, also das Chlorophyll wieder zerstört und das Leukophyll in Freiheit gesetzt, wodurch der Process von Neuem beginnen kann. Diese Auffassung ist durch keine bestimmten Versuche gestützt und bietet auch sonst keine Vortheile, erfordert dagegen manche Vorstellung, deren Schwierigkeit auf der Hand liegt.[2]

Es liegt nun nahe, die Bedeutung des Chlorophylls für den Assimilationsprocess durch eine andere Annahme zu erklären, deren Zulässigkeit im Folgenden geprüft werden soll. Die Annahme, die ich mache, ist folgende: Das Chlorophyll ist das durch die lebendige Kraft des Lichts aus Kohlensäure und Wasser gebildete erste Assimilationsproduct der Pflanze, welches sich allmählich, ebenfalls unter dem Einfluss des Lichts, in Stärke oder dieser physiologisch äquivalente Körper umwandelt. Die Thatsachen, durch welche diese Auffassung gestützt werden kann, lassen sich in drei Punkte zusammenfassen.

1) Es ist eine Thatsache, dass das Chlorophyll in der lebenden Pflanze unter der Wirkung des Lichts zerstört wird. Diese Erscheinung scheint eine ganz allgemeine und normale zu sein; man muss daher, um die Beständigkeit der grünen Farbe der Pflanzen zu erklären, annehmen,

---

[1] Karl Kraus, *Flora* 1875 S. 268.

[2] Vgl. auch die Ansicht Timirjaseff's, die Askenasy (*Bot. Zeitg.* 1875 S. 473) im Auszug mittheilt. Da hieraus nicht zu ersehen ist, wie sich Timirjaseff eigentlich die Rolle des Chlorophylls bei der Assimilation denkt, so genügt diese einfache Hinweisung.

dass neben dem Zerstörungsprocess fortwährend ein Neubildungsprocess herläuft, der den Verlust deckt.

2) Es lassen sich dem Chlorophyll in gewissen Eigenschaften nahe stehende Farbstoffe aus Elementen erzeugen, die einen genetischen Zusammenhang zwischen diesen Farbstoffen und den Kohlehydraten nicht unwahrscheinlich erscheinen lassen.

3) Es giebt eine Reihe von Erscheinungen, die sich ungezwungen nicht anders erklären lassen, als durch die Annahme, dass unter Umständen auch Kohlehydrate wieder in Chlorophyll oder diesem nahe stehende Farbstoffe verwandelt werden.

Was Punkt 1 anlangt, so ist das experimentelle Beweismaterial bereits früher (§ 4 S. 36) zusammengestellt worden. Es geht aus den dort angeführten Beispielen hervor, dass das Verschwinden des Chlorophylls im Sonnenlicht sich nicht als ein krankhaftes ansehen lässt, und es ist daher auch schon von verschiedenen Seiten, wie gezeigt, der Versuch gemacht worden, dieser Erscheinung bei der Theorie der Kohlensäure-Assimilation Rechnung zu tragen. Giebt man aber zu, dass der Zerstörungsprocess des Chlorophylls innerhalb der Pflanze ein normaler und constanter ist, so muss auch die weitere Frage beantwortet werden, was aus dem zerstörten Chlorophyll wird. Thatsächlich entstehen im lebenden Chlorophyllkorn nur Kohlehydrate, eine Anhäufung anderer Substanzen, die man als Degradationsproducte des Chlorophylls betrachten könnte, lässt sich nicht wahrnehmen, und die Regeneration des einmal zerstörten Farbstoffs ist unwahrscheinlich, wenn man, wie dies geschehen muss, überhaupt dem Chlorophyll bei der Kohlensäurezerlegung und Sauerstoffabscheidung eine Rolle zuzuerkennen hat (vgl. S. 55). Lässt sich also die Zerstörung des Chlorophylls der lebenden Pflanze als normaler Process erweisen, so müssen die bei dieser Zerstörung allein nachweisbaren Neubildungen, die Kohlehydrate, als Abkömmlinge des Chlorophylls angesehen werden.

Bezüglich des zweiten Punktes muss ich nochmals auf den in § 1 dieses Abschnittes erwähnten Farbstoff zurückkommen. Es ist dort gezeigt worden, dass durch Einwirkung von Furfurol, dem Aldehyd der Brenzschleimsäure, auf Pyrogallussäure oder Resorcin, unter Mithülfe von Salzsäure, eine grüne Substanz entsteht, welche nach Angabe ihres Entdeckers, A. Baeyer, in ihrem chemischen Verhalten an das Chlorophyll erinnert. Dass dies auch nach ihrem optischen Verhalten der Fall ist, glaube ich durch Untersuchung ihres Absorptionsspectrums dargethan zu haben. Wenn man nun auch noch weit davon entfernt sein dürfte, auf diesem Wege ein mit dem natürlichen Blattgrün identisches Product erzeugen zu können, so glaube ich doch, dass man in dem Furfurolfarbstoff mit seinen dem Chlorophyll so ähnlichen Eigenschaften wenigstens einen Verwandten der Farbstoffe der Chlorophyllgruppe hat, dass also die letzteren aus denselben Elementen sich werden darstellen lassen, aus denen der erstere dargestellt worden ist, nämlich aus Aldehyden der fetten Reihe und Hydroxylderivaten eines Kohlenwasserstoffs der aromatischen Reihe (Phenol, Brenzcatechin, Pyrogallussäure etc.). Ist diese Annahme richtig, so würde ein genetischer Zusammenhang

zwischen dem Chlorophyll und den Kohlehydraten hergestellt sein. Es ist bekanntlich möglich, die Kohlehydrate zu Aldehyden zu oxydiren, unter denen auch Furfurol mit auftritt, und in neuerer Zeit hat man auch unter den Producten derselben bei gewissen Zersetzungen phenolartige Substanzen (Brenzcatechin) nachgewiesen. Wenn es also auch vor der Hand unmöglich ist, Kohlehydrate aus Chlorophyll zu erzeugen, die umgekehrte Darstellung ist bis zu einem gewissen Grade möglich, wenigstens kann man aus den Kohlehydraten eine Substanz erhalten, die, wie der Furfurolfarbstoff, einige der Merkmale des echten Chlorophylls an sich trägt.

Beide Substanzen, der Aldehyd und die Phenolsubstanz, durch deren Vereinigung das Blattgrün zu Stande kommt, entstehen durch Reduction von Kohlensäure und Wasser unter dem Einfluss des Lichts. Gegen die Möglichkeit dieser Reaction lässt sich natürlich von Seiten der Chemiker nichts einwenden. Sie lässt sich auf dem Papier ausrechnen und enthält gerade ebensoviel oder ebensowenig Wunderbares, wie die mit Nothwendigkeit allgemein angenommene Thatsache, dass das Endproduct der Kohlensäure- und Wasser-Reduction Stärke ist.

Wie sich aus Blattgrün nach unserer Annahme durch Reduction Stärke bilden kann, so können auch umgekehrt aus der letzteren durch gemässigte Oxydation wieder Blattgrün oder diesem verwandte Farbstoffe entstehen. Als Fälle dieser Art hat man anzusehen die Bildung des gelben Farbstoffs etiolirter Keimpflanzen, oder die Entstehung des grünen Farbstoffs bei im Licht ohne Kohlensäurezutritt keimenden Samen. Dass hier, wo jede Assimilation ausgeschlossen ist, die Farbstoffe schliesslich aus einem Reservestoff der Keimpflanzen gebildet werden müssen, kann gar keinem Zweifel unterliegen. Dass es die stickstofffreien Reservestoffe, die Kohlehydrate, sind, welche das Material dazu liefern, ist mindestens sehr wahrscheinlich, weil sie es sind, die hauptsächlich bei dem Wachsthum im Dunkeln eine Oxydation erleiden, wodurch sie theils in ihre letzten Producte, Kohlensäure und Wasser, theils in Zwischenproducte verwandelt werden. Nach den Erfahrungen der Chemie ist aber sehr wahrscheinlich, dass unter diesen Producten der gemässigten Oxydation der Kohlehydrate auch Aldehyde auftreten werden. Man thut daher den Thatsachen in keiner Weise Gewalt an, wenn man sich vorstellt, dass diese Aldehydgruppen, zusammen mit der ebenfalls aus den Kohlehydraten bei ihrer Zerstörung freiwerdenden Benzolgruppe (Brenzcatechin etc.), schliesslich den gelben Farbstoff der etiolirten Gewächse liefern können. Bei der Bildung dieses Farbstoffs bleibt es nun meistens stehen, sobald das Licht ausgeschlossen ist, und nur höchst selten, wie bei dem S. 5 erwähnten Fall der Coniferen, kann derselbe auch ohne Mitwirkung des Lichts durch die Kräfte der Pflanze allein in Chlorophyll übergeführt werden.

Der gelbe Farbstoff der etiolirten Gewächse ist also ein durch gemässigte Oxydation entstehendes Degradationsproduct der Kohlehydrate, durch Zutritt von Licht wird der Oxydationsprocess zum Stillstand gebracht, es entsteht Chlorophyll, welches mit steigender Lichtintensität nun den umgekehrten Weg durchzumachen hat, ersetzt durch Neubildungen,

die durch Assimilation aus Kohlensäure und Wasser entstehen. Die Bildung des Blattgrüns in etiolirten Pflanzen, die dem Licht ausgesetzt werden, erfolgt also zunächst nicht durch Reduction der Kohlensäure, sondern auf Kosten von Reservestoffen. Es ist daher nicht nöthig, dass beim Ergrünen eines etiolirten Gewächses unter schwachem Licht eine Sauerstoffentwicklung wahrnehmbar wird.

Als weitere Fälle, die sich vielleicht als Umwandlung der Stärke oder der Kohlehydrate überhaupt in Chlorophyll auffassen lassen, kann man anführen die von WIESNER beobachtete Entstehung des Blattgrüns in den Geweben von *Neottia Nidus avis* und von Orobanchen (vgl. S. 2 u. f.). Nach diesem Autor kommt in allen jugendlichen Organen der erstgenannten Pflanze viel Stärke vor, mit deren Verschwinden erst die Farbstoffkörperchen in grösserer Masse auftreten. Auch eine Umlagerung der Stärkekörnchen von einer überaus feinkörnigen blassbräunlichen Masse lässt sich beobachten. Wenn ich nun, fährt WIESNER fort, einen Zusammenhang der Stärkesubstanz mit der Substanz der Körperchen nicht ausschliesse, kann ich doch nach dem Gesehenen keineswegs ein Hervorgehen dieser Gebilde aus Amylumkörnern durch directe chemische Metamorphose der letzteren für richtig halten. — An eine solche directe Umwandlung, d. h. Umwandlung von Stärke in grün gefärbtes Protoplasma, ist nun selbstverständlich nicht zu denken. Man kann sich indess vorstellen, dass die durch gemässigte Oxydation verschwindende Stärke hierbei die beiden mehrfach erwähnten Verbindungen (Aldehyde, Phenole) zu liefern vermag, die, von dem umgebenden individualisirten Protoplasma aufgenommen, in diesem zu Blattgrün vereinigt werden. Als in diesem Umwandlungsprocess begriffen liessen sich die in den Farbstoffkörperchen der *Neottia Nidus avis* manchmal vorkommenden Stärkekörnchen deuten, die WIESNER allerdings umgekehrt als in diesen entstanden zu betrachten geneigt ist, wofür auch die von DRUDE[1] beobachtete geringe Kohlensäurezersetzung angeführt werden kann.

Ganz ähnliche Verhältnisse lassen sich bei den Orobanchen constatiren. Auch hier macht nach WIESNER das massenhafte Auftreten von Stärke in allen jungen Organen und das so häufige Verschwinden derselben bei der Bildung von Farbstoffkörperchen auf den ersten Blick ein Hervorgehen der letzteren aus den ersteren wahrscheinlich. Wenn nun auch dieser erste Eindruck durch weitere Beobachtungen abgeschwächt wird — in den Haaren geht z. B. die Bildung der Farbstoffkörperchen vor sich, ehe darin noch Stärkekörner auftreten — so fordert doch immer die Thatsache, dass überhaupt ein Farbstoff neugebildet wird, die Annahme einer Substanz, die das Material zu dieser Neubildung liefert. Kommt diese nicht von aussen hinzu, so muss sie unter den assimilirten Stoffen gesucht werden, und es ist daher mindestens nicht unwahrscheinlich, dass die Stärke auch hier wieder als letzte Mutter-substanz der Farbstoffe angesehen werden muss.

Es ist ferner hier zu erinnern an die von SACHS[2] sogenannten

[1] DRUDE, *Biologie v. Monotropa Hypopitys* S. 18.
[2] SACHS, *Experimental-Physiologie* S. 315.

falschen oder nachahmenden Chlorophyllkörner, welche sich dadurch bilden, dass vorher farbloses Protoplasma sich um Stärke herumlagert, sie einhüllt und dabei selbst ergrünt. In am Licht ergrünten Kartoffeln findet man sehr häufig zweispitzige ergrünte Farbstoffkörperchen, daneben Stärkekörner, welche in einem von aussen nach innen fortschreitenden Auflösungsprocess begriffen sind, wodurch die Körner häufig ein sonderbares an die knochenartig gestalteten Stärkekörner mancher Euphorbiaceen erinnerndes Aussehen gewinnen. Namentlich sind aber auch zu erwähnen die zahlreichen Beobachtungen von Weiss[3] über die Umwandlungen von Amylum in Chlorophyll oder andere mit diesem in engster Beziehung stehende gelbe oder orange Farbstoffe. Einige der unzweideutigsten Fälle mögen hier Platz finden: Die Zellen der Blumenblätter von *Aeschinanthus ramosissimus* enthalten orange gefärbte, mannichfach gestaltete Farbstoffgebilde, welche entweder in einem roth gefärbten oder farblosen Zellsaft eingebettet sind. In den jüngsten Stadien der Blumenblätter führen dieselben noch keinen Farbstoff, sie enthalten reichlich Plasma mit farblosem Zellsaft und in diesem suspendirte zahlreiche Stärkekörner. Etwas später sieht man um diese sich einen Hof von Plasma lagern, der gar bald sich mattgelb zu färben anfängt. Sorgfältige Beobachtung zeigte Weiss, dass, während der Plasmaballen an Farbenintensität immer mehr zunimmt, das umschlossene Amylumkorn immer kleiner und kleiner wird und endlich ganz verschwindet. Ganz ähnlich ist der Vorgang bei der Bildung der gelb orange gefärbten Farbstoffkörner von *Canna indica*, auch hier lässt sich die Verwandlung von Amylum in den Farbstoff Schritt für Schritt verfolgen. In beiden Fällen geht der Bildung des gelben Farbstoffs keine Chlorophyllbildung voraus. Letzteres ist nach Weiss der Fall bei der Farbstoffbildung in den Blumenblättern und den sie stellenweise überziehenden Haaren von *Cucurbita pepo*. Verfolgt man an ganz jungen Haaren die Entstehung der Farbstoffkörperchen, so zeigt sich, dass die jugendlichsten Stadien der Zelle wohl reichlich Plasma und zuweilen Zucker, doch keinerlei körnige Gebilde führen. In nur etwas erwachsenerem Zustand treten im Plasma einzelne rasch wachsende Amylumkörner auf, um welche sich eine zuerst sehr blassgrün gefärbte Hülle lagert, bis endlich alle Körner mit grünem Pigment überzogen sind. Dieses Pigment ist indess nie tiefgrün, und Zusatz von Jodlösung bläut die Körner augenblicklich. Es ist also bei der Entstehung der Chlorophyllkörner in diesen Haaren die Bildung des Amylums das Primäre und erfolgt nicht erst secundär durch die Thätigkeit des schon gebildeten Chlorophyllkorns. Die im centralen Plasma gebetteten Chlorophyllkörner ändern hierauf nach und nach die Farbe ihres Pigmentes, es wird blass ochergelb, während die peripherischen noch grün sind, bis endlich die sämmtlichen Chlorophyllkörner blassgelb gefärbt erscheinen, nach und nach an Intensität der Farbe zunehmen und durch Goldgelb in Rothgelb übergehen. Aehnliche Vorgänge lassen sich bei *Gazania splendens* und

[1] Weiss, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 54. Bd. I. Abth. S. 168.

und *Lilium bulbiferum* beobachten. Am Grund des Perigons des letzteren, das zum Theil noch zur Zeit der vollen Blüthe zahlreiches Chlorophyll in den Regionen der Hauptnerven führt, ist im jugendlichen Zustand fast das ganze Gewebe von amylumhaltigen Chlorophyllkörnern mit mattgrünem Pigment besetzt, welches sich später in ein goldgelbes umwandelt, wobei das Amylum verschwindet.

Alle diese Beispiele weisen auf einen nahen genetischen Zusammenhang zwischen den Farbstoffen und Kohlehydraten hin. Gesetzt aber auch, man wäre im Stande, an der Deutung dieser Beobachtungen Aussetzungen zu machen, so wäre damit immer noch nichts gewonnen, denn Eins ist sicher, dass Chlorophyll in der Pflanze entsteht, und wenn dies ist, so kann man auch die weitere Frage nach seiner Herkunft nur durch den Hinweis auf die assimilirten Stoffe beantworten, sobald man nicht schon das erste Auftreten des Farbstoffs aus Kohlensäure und Wasser herleiten will (was überhaupt nicht unter allen Versuchsbedingungen möglich ist). Wenn aber Farbstoffe der Chlorophyllgruppe aus anderen Kohlenstoffverbindungen in der lebenden Pflanze entstehen können, so werden sie auch unter veränderten Bedingungen in diese sich zurückverwandeln lassen. Dies geschieht in dem Zerstörungsprocess des Chlorophylls am Licht. Der Ersatz des verschwindenden Chlorophylls erfolgt in der erwachsenen Pflanze durch Assimilation der Kohlensäure. Es ist schliesslich gleichgültig, wie nahe oder entfernt verwandt man sich Farbstoffe und Kohlehydrate denken will; dass diese in jene überzugehen vermögen, wenn auch noch so viele Uebergänge dazwischen liegen sollten, ist unzweifelhaft.

Nach dieser ganzen Vorstellung erscheint das Chlorophyll der assimilirenden Pflanzen als erste Wirkung der Assimilation, während es nach der gewöhnlichen Auffassung als eine der Ursachen derselben gilt. Als einzigen Grund für den ursächlichen Zusammenhang zwischen Chlorophyll und Assimilation hat man den bekannten Satz, dass ohne Chlorophyll keine Assimilation. Dieser Satz bleibt selbstverständlich erhalten, nur kehrt man ihn um, indem man sagt: keine Assimilation ohne Chlorophyllbildung als erstes sichtbares Product. Dass dieser Gang immer und überall in der Pflanze eingehalten wird, dass man nirgends bis jetzt die Farbstoffbildung bei der Assimilation übersprungen findet, lässt sich vor der Hand ebensowenig erklären, wie die weitere Thatsache, dass als zweites sichtbares Product fast ausnahmslos Stärke auftritt.

Die weiteren Processe, die das durch Reduction der Kohlensäure entstandene Chlorophyll durchzumachen hat, um schliesslich zu Stärke oder zu Kohlehydraten überhaupt zu werden, könnte man sich in verschiedener Weise verlaufend denken. Dieselben können in einer noch weiteren Reduction des Blattgrüns oder auch nur in einer Umlagerung der Moleküle verbunden mit Wasseraufnahme bestehen. Jede Vermuthung hierüber würde aber sofort den Boden der Thatsachen verlassen. Nur Eins muss feststehen, dass diese weitere Veränderung, also das Verschwinden des Chlorophylls, nicht als ein Oxydationsvorgang betrachtet werden darf, wie WIESNER aus seinen mit Lösungen angestellten Versuchen folgern zu

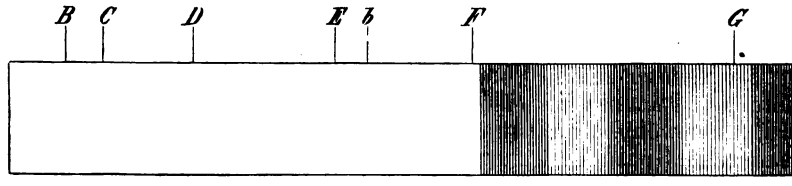
müssen glaubt. Es ist aber bereits früher (S. 40 u. 55) gezeigt worden, dass diese Folgerung nicht zwingend ist und angesichts der Thatsachen geradezu zu Widersinnigkeiten führt.

DER FARBSTOFF ETIOLIRTER PFLANZEN.

§. 8.

In den im Dunkeln aufwachsenden Pflanzen bildet sich, wie wir annehmen, durch Oxydation der Kohlehydrate, ein gelber Farbstoff, welcher in Bezug auf Vorkommen und Vertheilung in der Zelle dieselben Verhältnisse zeigt, wie das Chlorophyll. Er lässt sich durch Alkohol und Aether ausziehen und die entstandene goldgelbe Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zunächst smaragdgrün, dann spangrün und endlich schön indigblau gefärbt. Die Färbung geht namentlich rasch mit Salzsäure, weniger rasch nach KRAUS mit Schwefelsäure vor sich. Mit der letzteren dauert es gewöhnlich mehrere Stunden bis zur Grünfärbung, oft einen Tag bis zur Blaufärbung. In allen diesen Beziehungen gleicht das Pigment der etiolirten Pflanzen dem gelben Bestandtheil des Chlorophylls vollständig.

Fig. 7.



Absorptionsspectrum des Farbstoffs
aus etiolirten Keimpflanzen von *Lupinus luteus*.

Bei der optischen Untersuchung der gelben Lösung scheint auf den ersten Blick die Uebereinstimmung mit dem Xanthophyll von KRAUS ebenfalls eine vollständige zu sein. Die verdünnte Lösung zeigt im auffallenden Licht keine Fluorescenz und im durchfallenden Licht ein aus drei Bändern bestehendes Absorptionsspectrum, welches, wie Fig. 7 zeigt, von dem Xanthophyllspectrum nicht zu unterscheiden ist. Dasselbe Spectrum erhielt KRAUS auch mit einem lebenden etiolirten Blatt. Aus diesen Gründen hielt der Genannte das Xanthophyll für identisch mit dem gelben Farbstoff der etiolirten Pflanzen.

Nach neueren sehr ausführlichen Untersuchungen PRINGSHEIM's wird indess die Annahme von KRAUS in diesem Falle wenigstens fraglich. Der Farbstoff etiolirter Gewächse ist hiernach nicht identisch mit irgend einem nachweisbaren Bestandtheil des normalen Chlorophylls, sondern stellt eine besondere leichte Modification des grünen Farbstoffs dar, die PRINGSHEIM mit dem Namen Etiolin bezeichnet. Die Lösung dieses

Farbstoffs zeigt nach dem Genannten die gleiche monochromatische Fluorescenz, welche dem Chlorophyll eigen ist, in mehr oder minder ausgesprochener Weise. Einige Etiolinlösungen zeigen diese Fluorescenz sogar in auffallend hohem Grade und schon im zerstreuten Licht, alle aber ohne Ausnahme bei genügender Concentration und im Sonnenlicht. Auch im durchfallenden Licht zeigen manche Etiolinlösungen schon äusserlich eine gewisse Uebereinstimmung mit den Chlorophylllösungen, insofern sie bei äusserster Concentration einen schwach chlorophyllgrünen Farbenton gewinnen. Bei der prismatischen Untersuchung des durchfallenden Lichtes zeigen sich aber nicht nur die von KRAUS gesehenen Bänder der brechbareren Seite, sondern es treten überhaupt alle Bänder des gewöhnlichen Chlorophylls hervor, sobald nur sehr dicke Schichten der Beobachtung unterworfen werden. Das Spectrum des Etiolins kommt also dem des Chlorophylls nahezu gleich, unterscheidet sich aber von diesem unter anderem durch das Verhältniss der Stärke, in welchem die einzelnen Lichtstrahlen absorbirt werden. Man sieht schon bei mässig dicken Schichten, meist noch bevor die drei Bänder in Blau zu einer continuirlichen Endabsorption zusammengeflossen sind, das Chlorophyllband I an seiner richtigen Stelle mit grosser Schärfe und Deutlichkeit auftreten. Nehmen die durchstrahlten Schichten an Dicke zu, so sieht man allmählich auch die Bänder II und IV, und in Fällen genügender Concentration auch III zum Vorschein kommen, letztere und namentlich III allerdings sehr schwach, aber unverkennbar. Die Bänder I—IV liegen genau an derselben Stelle wie beim Chlorophyll, dagegen erscheinen die Bänder V, VI und VII etwas nach der rechten Seite verschoben. Vergleicht man hiermit die Beschreibung des Chlorophyllspectrums, so sieht man, dass kurz ausgedrückt der Unterschied hauptsächlich in dem verschiedenen Auftreten von Band I besteht. Bei dem Chlorophyll bleibt unter allen Umständen das Band I länger sichtbar, als die Endabsorption, während beim Etiolin dieses Verhältniss umgekehrt ist.

Ein fernerer Unterschied zwischen dem Etiolin- und dem Chlorophyllspectrum liegt in der, wie es scheint bei genügender Menge der Farbstofflösung constanten Spaltung des Chlorophyllbandes II, dessen beide Theile PRINGSHEIM mit II*a* und II*b* bezeichnet.

Das Auftreten der Bänder des normalen Chlorophylls in dickeren Etiolinschichten könnte man zunächst durch geringe Verunreinigungen des Etiolins mit Chlorophyll erklären wollen. Allein schon die Existenz der Spaltung von Band II muss in dieser Hinsicht bedenklich machen und weitere Versuche von PRINGSHEIM haben dann auch die Unmöglichkeit ergeben, die Bänder der weniger brechbaren Seite aus dem Spectrum des Etiolins zu entfernen, woraus ihre wesentliche Zugehörigkeit zu diesem geschlossen werden muss. Es ist erstens nämlich nicht möglich, mit Hülfe der gewöhnlichen Trennungs- und Entmischungsmittel (Benzol) das etwa vorhandene Chlorophyll von dem Etiolin abzuscheiden, und es ist zweitens ebensowenig möglich, durch fractionirte Abscheidung des Etiolins aus seiner Lösung ein Product zu gewinnen, dessen Absorptionsspectrum von

den Bändern I—IV frei ist. Lässt man eine gesättigte Etiolinlösung erkalten, oder fügt man ihr etwas Wasser hinzu, so erhält man Niederschläge des gelben Farbstoffs, die, wieder aufgelöst, in ihrem Spectrum dieselben Chlorophyllcharaktere zeigen, wie die ursprüngliche Lösung, trotzdem die Lösung, aus der man sie durch Erkalten oder durch Wasserzusatz abgeschieden, noch, wie besondere Versuche gezeigt haben, im Stande ist, aus grünen Blättern sehr bedeutende Mengen von Chlorophyll aufzulösen. Hätte man es also nur mit Verunreinigungen des Etiolins durch Chlorophyll zu thun, so würde dieses beim Fällen des ersteren jedenfalls wenigstens zum grössten Theil in Lösung geblieben sein und die Niederschläge hätten in diesem Fall die Chlorophyllcharaktere mindestens nicht mehr in demselben Grad zeigen können, wie die Flüssigkeit, aus der sie gefällt wurden.

Völlig gesättigte Etiolinlösungen, die kein Etiolin, wohl aber aus grünen Blättern noch Chlorophyll aufzulösen im Stande sind, erleiden keine Verstärkung der Chlorophyllcharaktere, wenn man aufs Neue etiolirte Pflanzen mit ihnen zusammenbringt, ebensowenig wie der Farbstoff der letzteren, wenn man ihn nachher durch frischen Alkohol auszieht, eine Abschwächung erfahren zu haben scheint. Die gesättigte Etiolinlösung, die sich gegen wahres Chlorophyll wie nicht gesättigt verhält, zeigt sich also ebenfalls gesättigt dem Stoff gegenüber, der in dem Absorptionsspectrum die Bänder I—IV hervorbringt. Es ist somit durch keine bekannte Operation möglich, das Verhältniss, welches zwischen den Bändern der brechbareren und der weniger brechbaren Seite im Etiolinspectrum besteht, zu ändern, diese im Verhältniss zu jenen zu stärken oder das umgekehrte Ziel zu erreichen. Man ist daher genöthigt, die dem Chlorophyll entsprechenden Bänder I—IV des Etiolins als wesentliche, nicht von Verunreinigungen abhängige zu betrachten, und mit Pringsheim das Etiolin als eine leichte Chlorophyllmodification anzusehen, die, abgesehen von der Spaltung von Band II, nicht durch die Zahl oder Lage, sondern nur durch Veränderungen der Intensitätsverhältnisse der Bänder von dem wahren Chlorophyll sich unterscheidet.

Trotz dieser Thatsachen wird übrigens die ursprüngliche Annahme von Kraus, nach welcher der gelbe Farbstoff etiolirter Gewächse identisch sein soll mit seinem gelben Bestandtheil des Chlorophylls, dem Xanthophyll, nicht unmöglich. Kraus hat diesen Farbstoff (was Pringsheim nicht gelang) mit einem Absorptionsspectrum erhalten, dem jede Spur der Bänder des rothen Endes fehlte, wobei indess wohl nur mässig dicke Schichten der Beobachtung unterworfen wurden. Dasselbe Resultat ist auch von Anderen erhalten worden (vgl. S. 28). Es wäre denkbar, dass bei Untersuchung dickerer Schichten der Xanthophylllösung auch die Bänder der weniger brechbaren Seite in die Erscheinung treten könnten. Liesse sich dann ihre Unabhängigkeit von Verunreinigungen durch Kyanophyll erweisen, wobei man sein Augenmerk vorzüglich auf die Spaltung von Band II zu richten hätte, so wäre damit die Identität des Xanthophylls (Kraus) mit dem Etiolin (Pringsheim) erwiesen. Man sollte wenigstens meinen, dass es einen Zeitpunkt geben müsste,

wo in dem Blattgrün thatsächlich neben dem grünen Farbstoff auch das gelbe Etiolin vorhanden wäre, nämlich zu der Zeit, wo das Etiolin seine Ausbildung zu normalem Chlorophyll erfährt.

DER FARBSTOFF HERBSTLICH GEFÄRBTER GELBER BLÄTTER.

§ 9.

Dieser Farbstoff wurde von BERZELIUS[1] mit dem Namen Xanthophyll bezeichnet, von FREMY[2] für identisch mit seinem Phylloxanthin gehalten und dem entsprechend benannt. In neuester Zeit hat PRINGSHEIM den Namen Xanthophyll wieder angenommen, was insofern nicht praktisch ist, als die Frage über den von KRAUS als Xanthophyll bezeichneten Farbstoff wenigstens noch nicht ganz entschieden ist. Der Farbstoff herbstlich gefärbter Blätter ist gleichfalls in Alkohol und Aether löslich und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel als schmierige Masse zurück. Durch Einwirkung von Säuren wird der gelbe Farbstoff smaragdgrün; diese Farbe nehmen auch herbstlich gefärbte Blätter an, wenn man sie in concentrirte Schwefelsäure eintaucht, später tritt dann wieder Bräunung in Folge der Bildung von humusartigen Substanzen ein.[3]

Die optische Untersuchung des Farbstoffs verdankt man PRINGSHEIM. Zur Herstellung der Lösung kochte derselbe vergilbte Oleander-Blätter oder ganz verblasstes Roggenstroh mit Wasser aus, entfernte den wässrigen Auszug durch Abgiessen, Auswaschen und leichtes Pressen des ausgekochten Materials und zog dann dasselbe mit Alkohol von 95 p. C aus. Der Alkoholauszug der Oleanderblätter erschien gelb, vollkommen klar und sah aus wie eine Etiolinlösung. Er liess nur geringe Spuren von Fluorescenz bemerken und zeigte noch bei 100 Millim. Dicke der durchstrahlten Schicht nur drei dem Chlorophyll entsprechende Bänder im Blau, aber schon bei 180 Millim. ein schwaches Band I und eine noch weiter gegen *b* vorgerückte Endabsorption. Bei 360 Millim. erschien Band I stark.

Der Alkoholauszug der Roggenblätter war schwach gefärbt mit nur zweifelhafter Fluorescenz und zeigte noch bei grösserer Dicke der untersuchten Schicht nur die drei Bänder im Blau. Selbst bei 370 Millim. Dicke war es noch ungewiss, ob Band I im Roth vorhanden sei. Erst durch Abdampfen auf sein halbes Volumen gebracht und dann in einer Dicke von 370 Millim. untersucht, liess die Flüssigkeit ein deutliches schmales, ziemlich dunkles Band I und eine schon bei *E* beginnende und von *b* an stark dunkle Endabsorption gewahren.

Auch in diesem Fall deutet das Auftreten von Band I nicht auf etwaige Verunreinigungen des gelben Farbstoffs mit normalem Chlorophyll, sondern das ganze Spectrum gehört, wie PRINGSHEIM annimmt, einem einzigen Farbstoff, einer weiteren Chlorophyllmodification an, die

---

[1] BERZELIUS, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 21. Bd. S. 257.
[2] FREMY, *Compt. rend.* 50. Bd. S. 405.
[3] Vgl. PHIPSON, *ibid.* 47. Bd. S. 912.

sich von dem Etiolin durch noch stärkeres Zurücktreten der Chlorophyllcharaktere unterscheidet. Jedenfalls geht aus dem spectralanalytischen Befund hervor, dass die Entstehung des gelben Farbstoffs bei der herbstlichen Verfärbung nicht unmittelbar von einer Säurewirkung auf das Chlorophyll abhängig sein kann, wie dies von FREMY und noch früher von MACAIRE PRINSEP[1] vermuthet worden ist. Das Spectrum des Säurechlorophylls hat mit dem des herbstlichen Farbstoffs nichts zu schaffen. Der letztere kann auf zweierlei Wegen entstehen, theils durch einen seinem Wesen nach unbekannten Zerstörungsprocess des Chlorophylls, theils durch die Oxydation der Kohlehydrate, welche in dem absterbenden Blatt zurückbleiben. Es lässt sich, wie KARL KRAUS[2] gefunden hat, in allen herbstlich gefärbten Blättern Brenzcatechin nachweisen, das, nach dem was darüber bekannt ist, aus den Kohlehydraten stammen kann. Lässt man weiter die Möglichkeit der Aldehydbildung bei gemässigten Oxydationen dieser Substanzen gelten, so wäre wiederum die Entstehung von Farbstoffen einzusehen, die, wie der früher erwähnte Furfurolfarbstoff, einige Aehnlichkeit mit den Farbstoffen der Chlorophyllreihe besitzen.

Die herbstlich vergilbten Blätter werden schliesslich roth. Die mikroskopische Untersuchung zeigt dann einen rothgefärbten Zellsaft. Dieser Farbstoff ist also insofern schon wesentlich von denen der Chlorophyllreihe unterschieden, als er nicht mehr eingebettet im Plasma, sondern im Zellsaft, also in einer wässrigen Flüssigkeit gelöst vorkommt. Selbstverständlich kann hier, bei dieser weitgegangenen Zersetzung, von einer einzelnen färbenden Verbindung nicht mehr die Rede sein, sondern höchstens von einem Gemenge verschiedener, die sich je nach dem Stadium der untersuchten Blätter mehr oder weniger den letzten Producten der Verwesung, den Humussubstanzen nähern. Es ist daher nicht nöthig, auf die Untersuchungen, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigen, und ihr, wie vorauszusehen war, sehr verschiedenes Resultat näher einzugehen. BERZELIUS nannte den rothen Farbstoff herbstlicher Blätter Erythrophyll, eine dunkelrothe schmierige Masse, die, in Wasser und Alkohol löslich, mit Alkalien grün wird, jedenfalls ein Gemenge mehrerer Substanzen. Einzelne Substanzen, die man im isolirten Zustand daraus gewonnen zu haben glaubt, tragen mehr oder weniger den Charakter von Gerbsäuren, so die Xanthotannsäure aus den herbstlich gefärbten Blättern der Ulme und die Cissotannsäure[3] aus den Blättern des wilden Weins.

---

[1] MACAIRE PRINSEP, *Annales de Chim. et de Phys.* 38. Bd. S. 415.

[2] KARL KRAUS, *Botanischer Jahresbericht* 1873 S. 328.

[3] Vgl. A. u. T. HUSEMANN, *Die Pflanzenstoffe in chem., physiolog., pharmakolog. u. toxikologischer Hinsicht*, Berlin 1871, S. 625 u. 626.

DER GELBE FARBSTOFF DER BLUMEN, FRÜCHTE UND SAMEN.

§ 10.

Dieser Farbstoff kommt in verschiedenen Formen vor, nämlich 1) gebunden an eine protoplasmatische Unterlage, dem Chlorophyll ähnlich, 2) gebunden an eine ölartige Substanz, mit welcher vereint der Farbstoff in Gestalt gelbgefärbter Tropfen erscheint, 3) endlich gelöst im wässrigen Zellsaft. Von diesen drei Vorkommnissen ist das erstgenannte wohl das häufigste, indess hat man in neuerer Zeit auch die dritte Art des Vorkommens so häufig beobachtet, dass sie wenigstens nicht geradezu zu den seltenen gerechnet werden kann. Ausser dem längst schon in dieser Beziehung bekannten Beispiel der gelbblühenden Varietät von *Dahlia variabilis* sind noch folgende bekannt geworden. WEISS[1] fand gelösten gelben Farbstoff in den Blumenblättern von *Althaea Sieberi*, in den Blüthenhaaren von *Antirrhinum majus* und *Delphinium formosum*, desgleichen bei *Polemonium coeruleum* und *Linaria bipartita*, in den Blumenblättern von Tagetes-Arten, in den Haaren junger Knospen und Stengel von *Cucurbita pepo*, in den Haaren der Kelchblätter von *Edwardsia grandiflora* und *Brachysema acuminata*, in den Narbenhaaren von *Pentstemon Cobaea* und *nitidum*, in den Fruchtknotenhaaren von *Digitalis lutea* u. a. Hierzu kommen nach S. ROSANOFF noch *Papaver alpinum*, nach K. PRANTL[2] verschiedene neuholländische Acacienarten, *Primula elatior* und *acaulis*, *Linaria vulgaris* und *tristis*, *Digitalis lutea*, *Aconitum Lycoctonum*, *Trifolium pannonicum*, *Lotus corniculatus*, *Centaurea pulcherrima*, *Cephalaria tartarica*, sämmtliche gelbblühende *Cirsien* und *Crocus maesiacus*, nach PRINGSHEIM *Carthamus tinctoria* und gelbblühende Rosen. Als allgemeine Regel kann man nach PRANTL aufstellen, dass diejenigen Blüthen, welche im Zellsaft gelösten Farbstoff enthalten, meist solche sind, deren Farbe als blassgelb, *pallidus*, *flavus*, *ochroleucus* bezeichnet wird, und die als Art solchen Gattungen oder Gattungssectionen angehören, deren übrige Arten blaue oder violete Farbstoffe enthalten.

In Fällen, wo als Träger des gelben Farbstoffs das Plasma fungirt, zeigt dieses häufig nicht mehr die abgerundeten Formen der Chlorophyllkörner, sondern erscheint in sonderbaren, zweispitzigen, spindel-, birn- oder halbmondförmigen Gestalten oder tritt ganz formlos auf. Ueber die Entwicklungsgeschichte dieser Formen aus den Chlorophyllkörnern sind die Arbeiten von HOFMEISTER[3], G. KRAUS[4] u. A. zu vergleichen.

Wohl bei keinem Farbstoff ist die Verwirrung in der Nomenclatur eine so grosse wie bei diesem, der beinahe ebensoviel Namen trägt, als er von verschiedenen Forschern Untersuchungen unterworfen worden ist. Der erste, der sich eingehender damit beschäftigte, L. Cl. MARQUART[5], nannte

---

[1] WEISS, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 54. Bd. I. Abth. S. 175.
[2] PRANTL, *Bot. Zeitg.* 1871 S. 425.
[3] HOFMEISTER, *Pflanzenzelle* S. 377.
[4] KRAUS, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 8. Bd. S. 131.
[5] MARQUART, *Die Farben der Blüthen*, Bonn 1835.

den gelben Farbstoff Anthoxanthin, ohne Unterschied, ob derselbe in Wasser löslich oder unlöslich war. Später unterschieden FREMY und S. CLOEZ[1] das nur in Alkohol lösliche (an Protoplasma gebundene) Blumengelb als Xanthin von dem in Wasser und Alkohol löslichen, dem Xantheïn, während wiederum J. L. W. THUDICHUM[2] für das in Alkohol lösliche Pigment den Namen Luteïn einführte und unter diesem nicht blos den Pflanzenfarbstoff, sondern auch gelbe Pigmente thierischen Ursprungs zusammenfasste. G. KRAUS betrachtet das in Wasser lösliche Blumengelb als grundverschieden von dem in Alkohol löslichen und hält das letztere für identisch oder sehr nahe verwandt mit seinem gelben Chlorophyllbestandtheil, dem Xanthophyll. PRANTL nennt den in Wasser löslichen gelben Blüthenfarbstoff Anthochlor. In neuester Zeit hat wiederum PRINGSHEIM nachgewiesen, dass sich eine scharfe Unterscheidung zwischen den verschiedenen gelben Farbstoffen der Blüthen nach der Art ihres Vorkommens in der Pflanze nicht durchführen lasse und ist deshalb wieder zu dem alten Namen MARQUART's, Anthoxanthin, in seinem vollen Umfange zurückgekehrt. Es wird dies jedenfalls richtig sein; aus praktischen Gründen, der Kürze der Darstellung wegen, sollen indess die äussersten Glieder dieser ganzen Farbstoffreihe durch besondere Namen unterschieden werden, wir beschränken daher die Bezeichnung Anthoxanthin auf die in Alkohol löslichen Farbstoffe, während für die in Wasser löslichen die Bezeichnung PRANTL's, Anthochlor, angenommen werden soll.[3]

Man erhält das Anthoxanthin durch Ausziehen der betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol oder Aether, selbstverständlich wiederum verunreinigt mit anderen in diesen Mitteln löslichen Stoffen. Zur Reindarstellung behandeln FREMY und CLOEZ den aus dem siedend bereiteten Auszug von *Helianthus annuus* beim Erkalten sich ausscheidenden Farbstoff mit einer kleinen Menge von Aetzkali, um die beigemengten Fette zu verseifen, fügen etwas Säure hinzu und ziehen die so isolirten fetten Säuren mit kaltem Alkohol aus. Das im Rückstand bleibende Pigment ist eine schön gelbe, amorphe, harzartige Masse, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist. Um das Anthochlor (FREMY's Xantheïn) zu erhalten, werden Blumenblätter gelber Dahlien mit Alkohol ausgezogen, der Auszug zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt. Die wässrige Lösung wird nochmals verdampft und ihr Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, worin der Farbstoff sich auflöst. Diese noch mit Wasser verdünnte Lösung wird mit essigsaurem Blei gefällt, und der Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt. Durch Abdampfen des Filtrats wird schliesslich das Xantheïn erhalten.

---

[1] FREMY u. CLOEZ, *Journ. f. prakt. Chemie* 62. Bd. S. 269.

[2] THUDICHUM, *Chem. Central-Bl.* 1869 S. 65.

[3] Zu erwähnen wären überdies noch das Xanthogen HOPE's (*Journ. f. prakt. Chemie* 10. Bd. S. 269), eine an und für sich farblose Substanz, ein Chromogen, die aber durch Alkali gelb wird, und das Xantheïn von MARTENS (*Jahresbericht f. Chemie* 1855 S. 657), ein färbender Extractivstoff, der im Zellsaft als blassgelber Saft gelöst durch Sauerstoffaufnahme die verschiedenen gelben Farben der Blumen und Blätter hervorbringen soll. Spätere Untersuchungen von FILHOL (*Compt. rend.* 50. Bd. S. 545) haben zur Kenntniss dieser Substanzen nichts weiter beigetragen.

Es ist amorph, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Luteïn THUDICHUM's ist ein in Alkohol und Aether löslicher, in Wasser unlöslicher, in den rhombischen Tafeln ähnlichen Formen krystallisirender Körper. Der Genannte hat indess diesen Stoff wohl nur aus thierischen Substanzen wirklich erhalten und schliesst lediglich aus der Aehnlichkeit der Absorptionsspectren auf seine Anwesenheit auch im Pflanzenreich.

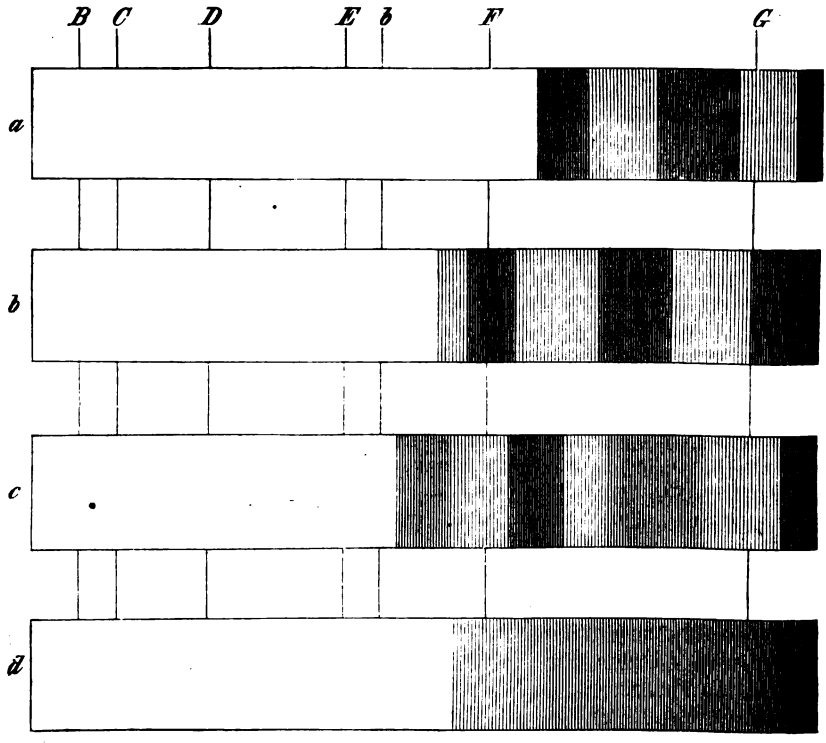
Das in Alkohol lösliche Blumengelb wird durch Säuren grün und tief indigblau gefärbt, verhält sich also in dieser Beziehung vollständig wie das Xanthophyll von KRAUS. Das in Wasser lösliche gelbe Pigment zeigt dagegen diese Farbenveränderung nicht. Nach PRANTL wird die wässrige Lösung seines Anthochlors (aus Primelblüthen) durch Zusatz von Kali bräunlichgelb, durch vorsichtige Neutralisation mit Salzsäure kehrt der ursprüngliche Ton wieder zurück, und wird durch weiteren Zusatz von Säure noch heller mit einem Stich ins Grünliche. Starke Schwefelsäure ruft einen dunkleren Ton hervor. Aehnlich sind die Beobachtungen FREMY's über das Verhalten seines Xantheïns zu Säuren und Alkalien.

Optisch unterscheidet sich das Anthoxanthin nach KRAUS sehr bestimmt von dem in Wasser löslichen Anthochlor, zeigt dagegen mit dem Xanthophyll in den meisten Fällen eine vollkommene, in manchen Fällen nur eine sehr nahe Uebereinstimmung. Das erstere ist der Fall bei allen Blüthenblättern, die in der Knospenlage grün oder wenigstens grünlich, später aber mehr oder weniger goldgelb gefärbt sind. Der alkoholische Auszug derselben giebt bei stärkerer Concentration ein Absorptionsspectrum, bestehend aus einer in der Mitte von *b* und *F* beginnenden, vor *F* noch total werdenden Endschattirung. Bei schwächerer Concentration löst sich diese Verdunkelung in drei Bänder auf, die mit denen des Xanthophylls (S. 25) und des Etiolins (S. 62) sehr nahe Uebereinstimmung zeigen. Fig. 8*a* stellt das Absorptionsspectrum des Farbstoffs aus den Blüthen von *Ranunculus Ficaria* dar, dessen drei Bänder ausserordentlich dunkel, scharf abgeschnitten und durch lichtstarke Zwischenräume getrennt erscheinen. Das Spectrum des lebenden Blattes zeigt sich von diesem wiederum nur durch eine Verschiebung der Bänder mehr nach dem rothen Ende verschieden.

Eine etwas geringere Uebereinstimmung mit dem Xanthophyllspectrum fand KRAUS bei einigen gelben Organen, die mehr oder weniger orange Nüance besitzen, wie bei den Blüthen von *Berberis Darwini* und dem Samenmantel von *Evonymus europaeus*. Der alkoholische Auszug der genannten Organe zeigt den Bau der Bänder und ihre Zahl im Vergleich mit dem Xanthophyllspectrum nicht geändert, dagegen die Lage der Bänder etwas nach dem rothen Ende verschoben. Das erste Band des Farbstoffs von *Evonymus europaeus* liegt, wie Fig. 8*b* zeigt, auf der Linie *F*, während es beim Xanthophyll erst mit dieser beginnt. Die stärkste Abweichung endlich beobachtete KRAUS an den Blumenblättern von *Eschscholzia californica*. Die weingeistige Lösung ihres Pigments färbt sich mit Säuren wie die anderen Lösungen, giebt aber ein Spectrum, das mit dem des Phycoxanthins (S. 27) grosse Aehnlichkeit zeigt. Vor das erste intensivere Band im Blau ist nämlich wie dort ein

schwächeres und schmäleres angesetzt, welches etwa in der Mitte zwischen *b* und *F* liegt (s. Fig. 8*c*). In concentrirteren Lösungen zeigt sich die Existenz dieses Bandes durch die bereits bei *b* beginnende und bald hinter *b* total werdende Absorption. Uebrigens hat KRAUS dieses Spectrum nicht mit allen untersuchten Eschscholzia-Exemplaren erzeugen können. Mehrmals fanden sich an einzelnen goldgelbe Blumenblätter, deren alko-

Fig. 8.



Absorptionsspectra der gelben Blumenfarbstoffe.

a *Ranunculus Ficaria*, b *Evonymus europaeus*, c *Eschscholzia californica* (nach KRAUS) d *Primula elatior* (wässrige Lösung).

holischer Auszug ein Spectrum gab, das sich von dem des gewöhnlichen gelben Farbstoffs in nichts unterschied.

Abweichend von dem in Alkohol löslichen Blumengelb zeigt das in Wasser lösliche Pigment kein sogenanntes Bandspectrum, sondern nur eine continuirliche Absorption des Blau und Violet, welche beim Verdünnen der Lösung einfach nach dem Violet zurückweicht, sich aber nicht in Bänder auflöst. Fig. 8*d* zeigt das Spectrum des Anthochlors aus *Primula elatior*.

Auch auf diesem Gebiet befinden sich die Untersuchungen von PRINGSHEIM nicht in voller Uebereinstimmung mit denen seiner Vorgänger. Wie es scheint, erkennt PRINGSHEIM eine so scharfe Unterscheidung zwischen den in Alkohol löslichen und den in Wasser löslichen Pigmenten, wie sie durch die eben mitgetheilten Absorptionsspectra gegeben wäre, nicht an. Auch die letzteren besitzen nach ihm ein Spectrum, das seine Verwandtschaft mit dem des Chlorophylls noch durch die Uebereinstimmung der Absorptionsbänder im Blau verräth. Unterschiede zwischen den einzelnen gelben Blüthenfarbstoffen treten erst hervor, wenn man dickere Schichten von Lösungen der Untersuchung unterwirft. Es treten dann in allen Fällen auch die Bänder, oder einige Bänder der weniger brechbaren Seite, welche nach Lage und Beschaffenheit denen des Chlorophylls entsprechen, in die Erscheinung, aber es zeigen sich hierbei sehr vielfache Abstufungen. Während bei einzelnen gelben Farbstoffen *(Lysimachia punctata)* schon die Betrachtung 80 Millim. dicker Schichten hinreichend ist, um Band I im Roth zwischen *B* und *C* sichtbar zu machen, die Betrachtung noch dickerer Schichten, 372 Millim., aber sogar alle vier dem Chlorophyll entsprechenden Bänder der weniger brechbaren Seite erblicken lässt, treten bei anderen gelben Blüthenfarbstoffen diese Chlorophyllcharaktere so weit zurück, dass die Beobachtung so dicker Schichten nur noch Band I und II, oder nur I, oder endlich auch dieses nur äusserst schwach und undeutlich sichtbar macht. Das letztere ist der Fall z. B. bei einer Sorte gelber Rosen, bei den gelben Blüthen von *Carthamus tinctoria* und verschiedenen gelben Georginen, deren Farbstoff in Wasser löslich ist. Die Farbstoffe der gelben Blüthen bilden somit nach PRINGSHEIM eine fortlaufende Reihe von Abstufungen des Chlorophylls, die sich von diesem durch das Zurücktreten der Bänder des weniger brechbaren Theils, von einander durch den Grad dieses Zurücktretens unterscheiden, mit dem Chlorophyll und untereinander aber sämmtlich durch das Auftreten von Absorptionsbändern in Blau eine gewisse Gemeinschaft zeigen.

Das Zurücktreten der dem Chlorophyll entsprechenden Bänder in dem Spectrum der gelben Blüthenfarbstoffe geht nicht, wie man annehmen könnte, mit der Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse Hand in Hand. Es giebt optisch dem Chlorophyll noch sehr nahe stehende Farbstoffe, welche in den Blüthen in der Zellflüssigkeit gelöst vorkommen. Als Beispiel führt PRINGSHEIM an: *Linaria vulgaris*. Sowohl der Gaumen getrennt für sich, als Sporn und Ober- und Unterlippe ohne Gaumen enthalten den Farbstoff als Flüssigkeit von einem der äusseren Farbe der Theile entsprechenden gelben oder gelbgrünlichen Ton. Ganz das gleiche Verhalten zeigt *Antirrhinum latifolium*. Ferner *Verbascum Thapsus*, wo der Farbstoff der rein gelb erscheinenden Blüthen gleichfalls als eine stark grünlichgelbe, ölartige Flüssigkeit die Zellen der Blumenkrone anfüllt. Diese Farbstoffe zeigen noch verhältnissmässig starke Absorptionsbänder in der ersten Hälfte des Spectrums. Andrerseits gehören aber gerade die Fälle, welche die optisch weit gehendsten Veränderungen des Farbstoffs zeigen, ebenfalls zu denen, bei welchen — wie bei den Georginen, gelben Rosen u. a. — eine gelbe Flüssigkeit die Zelle erfüllt.

Auch bei den gelben Blüthenfarbstoffen, wie früher beim Etiolin, könnte man das Auftreten der dem Chlorophyll entsprechenden Bänder des rothen Endes in dickeren Schichten auf eine zufällige Verunreinigung durch Chlorophyll zu schieben geneigt sein. PRINGSHEIM hat indess auch hier durch sorgfältige Versuche das Unbegründete dieser Vermuthung dargethan. Die Bänder im Roth lassen sich durch kein Reinigungsverfahren aus den Spectren der gelben Farbstoffe entfernen, und müssen daher als wesentliche Merkmale derselben angesehen werden.

DIE BLAUEN, VIOLETEN UND ROTHEN BLÜTHENFARBSTOFFE.

§ 11.

Diese Farbstoffe kommen nur selten in fester Form oder an geformte Substrate gebunden, sondern meist im Zellsaft gelöst in der Pflanze vor. Das Auftreten des blauen Farbstoffs in fester Form ist in folgenden Fällen beobachtet: Die dunkelblau gefärbten inneren Perigonalblätter von *Strelitzia reginae* verdanken nach F. HILDEBRAND[1] ihre Farbe der äussersten Zellschicht, deren einzelne Zellen eine grosse Anzahl von blauen Körnchen enthalten, welche in dem farblosen Zellsaft ziemlich dicht gedrängt sind. Dieselben haben höchstens einen Durchmesser von $^1/_{500}$ Millim. Sie scheinen nur in ihrer Aussenschicht den blauen Farbstoff zu enthalten. Beim Zerreiben der Zellen wird das Wasser blau gefärbt, und es schwimmen farblose Kügelchen darin, ebenso wird bei Anwendung von Alkohol der Zellinhalt blau, und farblose sehr kleine Kügelchen bleiben zurück. Auch bei *Tillandsia amoena* kommen nach demselben Beobachter blaugefärbte Körper vor. Die Zipfel des äusseren Perigons sind heller, die des inneren dunkel indigblau gefärbt. Die Färbung rührt von heller oder dunkler blau gefärbten Körpern her, welche sich in allen Zellen der Blattspitze einzeln oder zu mehreren in dem farblosen Zellsaft schwimmend vorfinden. Dieselben sind kugelrund, durch Alkohol werden sie allmählich vom Rand aus aufgelöst, und man kann hierbei deutlich sehen, dass sie keine Bläschen, sondern solide Kugeln sind. Der farblose Zellsaft wird durch Auflösen der Kugeln blau gefärbt. Ihr Durchmesser ist $^1/_{250} - ^3/_{250}$ Millim. Durch Schwefelsäure werden die Kugeln rosenroth gefärbt und bei diesem Vorgang findet eine Umwandlung der ganzen Substanz statt. Es tritt dabei an der einen Seite ein Theil hervor, das Ganze scheidet sich in dichtere und weniger dichte Substanz und zieht sich zuletzt wieder in eine gleichmässig dicke Masse zusammen. Salzsäure färbt die Kugeln roth und löst sie dann auf, dasselbe thut Salpetersäure. Ammoniak bewirkt eine Auflösung unter grünlicher Färbung, durch Kali werden die Kugeln gleichfalls gelöst. Jod färbt sie gelblich. Das Substrat des Farbstoffs ist hiernach protoplasmatischer Natur.

TRÉCUL fand ferner blaue Farbstoffkugeln bei *Atropa belladonna* und

[1] HILDEBRAND, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 3. Bd. S. 61.

Solanum guineense, F. UNGER in den Zellen reifer Passiflorabeeren, WEISS[1] endlich beobachtete in den Zellen des Fruchtfleisches reifer Beeren von *Passiflora acerifolia* und *alata* krümlichen ultramarin- oder indigblauen Farbstoff, der sich durch Aneinandersetzen der einzelnen Krümchen zu dendritenartigen Formen gruppirt. Diesen Formen ganz ähnlich sind blaugefärbte Concremente, die man häufig in den Zellen der reifen Frucht von *Solanum nigrum* findet, sowie die federartigen Formen, die sich in der Blüthe verschiedener Delphinium-Arten, besonders schön bei *Delphinium elatum* beobachten lassen. Der ungelöste blaue Farbstoff in den lasurblau gefärbten Blumenblättern dieser Pflanzen erscheint da in Form der zierlichsten, äusserst feinstrahligen grösseren oder kleineren Federchen oder hautartigen Gebilde; dieselben entstehen aus in dem Zellsaft gelöstem violeten Farbstoff, indem sich plötzlich an einer Stelle des Zellraumes ein äusserst zartes, intensiv ultramarinblau gefärbtes, ausserordentlich kleines Federchen bildet, welches sich bald durch Ansetzen von blauen nadelartigen Gebilden zu vergrössern beginnt, und zur Zeit der vollen Blüthenentwicklung der Pflanze als mannichfach gestalteter strahliger, oft bis 0,07 Millim. grosser Ballen oder Scheibe meist die Mitte der Zelle einnimmt. Häufig sind diese Gebilde hautartig ausgebreitet, sehr flach und erscheinen wie von Adern durchzogen. In letztere Form gehen die Federchen in ihrem Alter stets über. Mit sehr starken Vergrösserungen sieht man das ganze Gebilde sogleich in zahllose blaue Körnchen zerlegt.

Der violete Farbstoff findet sich ebenfalls fast immer im Zellsaft gelöst. Nur bei *Amorpha fruticosa* und in den Zellen des Blumenkronenschlunds von *Gilia tricolor* schwimmen nach HILDEBRAND in dem violet gefärbten Zellsaft in jeder Zelle je ein dunkler violetes kugelförmiges Körnchen, bei Gilia sind deren auch manchmal mehrere kleinere vorhanden. Ausserdem fand derselbe Beobachter bei einer violet grauen, roth gestreiften Papaver-Blüthe in den Zellen je einen dunkel violet gefärbten Körper mit verschwimmenden Umrissen. WEISS fand violete Farbstoffkörper in Passiflorabeeren, in welchen (ausser dem blauen) auch ein krümlich violeter Niederschlag vorkommt, der sich später in die besprochenen blauen Gebilde umformt, und in *Convallaria majalis.* Unmittelbar unter der Epidermis der Niederblätter findet sich eine Schicht gestreckter Zellen, welche grössere oder kleinere Farbstoffkugeln enthalten, wohl auch violet gefärbte, anders gestaltete Farbstoffconcremente.

Bei den rothen Farben ist zu unterscheiden zwischen Rosenroth und Hochroth mit ihren Zwischenfarben. In der grössten Mehrzahl der Fälle kommt Rosenroth nur gelöst vor. WEISS macht folgende Vorkommnisse von ungelöstem rosenrothen Farbstoff bekannt: Die Zellen des Fruchtfleisches der ganz jungen, noch grünweiss gefärbten Frucht von *Lycopersicum esculentum* enthalten zahlreiche Amylumkörner, die nach und

[1] WEISS, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 54. Bd. I. Abth. S. 202, wo auch TRÉCUL und UNGER citirt sind.

nach verschwinden, während an ihrer Stelle eigenthümliche, im durchfallenden Licht blass carminroth gefärbte Farbstoffgebilde auftreten, die nicht selten eine bedeutende Grösse erreichen. Sie sind ausserordentlich zart und ballen sich um den Zellkern meist zu dichten und festen Klumpen. Die Gestalt derselben ist verschieden. Bald sind sie kugelig, bald dreieckig, bald faden-, spatel- oder spindelförmig gestaltet. In den Zellen der Haare von *Columne Schiediana* tritt nach WEISS ebenfalls neben gelöstem rothen Farbstoff sehr häufig ein ungelöster rosenrother auf, der sich gewöhnlich als mehr oder weniger gerundeter Klumpen in der Mitte der Zelle befindet, oder aber in Gestalt von Körnern oder gestreckten Conglomeraten die Zelle durchzieht. In Berührung mit Luft bläuen sich diese rothen Farbstoffgebilde und ziehen bei sehr alten Haaren mehr ins Mennigrothe über. Schwefelsäure und Salzsäure zerstören den Farbstoff nicht, Salpetersäure und Königswasser färben ihn mennigroth. Chlorwasser soll ihn nicht entfärben. — Carminroth gefärbte Farbstoffkugeln, die oft zu dreissig und mehr eine einzelne Zelle erfüllen, kommen bei *Passiflora limbata* vor, ebenso in den Köpfchenhaaren von Geum-Arten.

In ähnlicher Weise wie mit dem Rosenroth verhält es sich mit dem Hochroth. Die Farbe rührt meist von gelöstem Farbstoff her. Von roth gefärbten festen Körperchen fand HILDEBRAND nur folgende Beispiele: Bei *Aloe subverucosa* ist das Perigon an der unteren Hälfte auf der Aussenseite hellgelblichroth gefärbt. Diese Färbung ist hier dadurch bewirkt, dass die äussersten Zelllagen ausser dem gelben Saft kleine gelbrothe Körnchen enthalten, in den äusseren Zellen mehr, in den inneren weniger zahlreich. Aehnliche Verhältnisse kommen bei *Aloe incurva* und wahrscheinlich auch bei anderen Aloearten vor. Bei *Verbena chamaedrifolia* ist die Oberfläche des flachen Blumenkronensaumes brennend roth gefärbt, die Unterseite heller. Die Zellen der oberen Lage sind nur mit dunkelrothem Saft angefüllt, hingegen enthalten die der untersten Lage einen hellrothen Saft und ausserdem je ein dunkelrothes Körnchen. Doch kommen auch ganze Zellpartien auf der Unterseite vor, wo nur rother Zellsaft vorhanden ist. Das beste Beispiel für das Vorkommen rother Körnchen liefert *Adonis autumnalis*. Die Zellen der blutroth gefärbten Blüthenblätter enthalten eine grosse Anzahl von dunkelrothen Körnchen, deren Durchmesser etwa $^1/_{250}$ Millim. ist. Sie schwimmen in einem farblosen Zellsaft. Auf der intensiver gefärbten Oberseite sind sie zahlreicher vorhanden als auf der Unterseite.

Zu den Vorkommnissen von an geformte Substrate gebundenen blauen oder rothen Farbstoffen muss man endlich auch die sog. Farbstoffkrystalloide rechnen. Vielleicht gehen manche der im Vorhergehenden angeführten Bildungen durch die Einwirkung der Beobachtungsflüssigkeit aus ursprünglichen Krystalloiden erst hervor, wie dies nach PRILLIEUX bei den Farbstoffkörpern der *Neottia Nidus avis* der Fall sein soll (S. 2).

Der blaue Farbstoff der Blüthen ist von MARQUART[1] Anthokyan genannt worden. Die violeten und rothen Farbstoffe sind nach dem-

selben nur durch Säuren verfärbtes Anthokyan und werden daher mit unter diesem Namen einbegriffen. FREMY und CLOEZ[2] führten statt dessen die Bezeichnung Kyanin ein, lassen aber im Uebrigen die von MARQUART eingeführte Begrenzung ungeändert, indem auch sie den rothen Farbstoff nur als ein durch Säuren modificirtes Kyanin ansehen. Zur Darstellung des blauen Farbstoffs behandeln die Genannten die Blumenblätter mit kochendem Alkohol, der den Farbstoff auszieht, verdunsten die Lösung und behandeln den Rückstand mit Wasser, wodurch eine fettige Substanz im Rückstand bleibt, während der Farbstoff sich löst. Die wässrige Lösung, mit neutralem essigsauren Blei versetzt, giebt einen schön grünen Niederschlag, der mit viel Wasser gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Der Farbstoff geht in die wässrige Lösung, welche man vorsichtig im Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung endlich durch Aether gefällt, wobei sich das Kyanin in blauen Flocken abscheidet. Es ist unkrystallisirbar, löslich in Wasser und Alkohol, reducirende Substanzen, wie schweflige und phosphorige Säure, entfärben es, ganz ähnlich wirkt Alkohol (vgl. unten). Durch Berührung mit dem Sauerstoff der Luft erlangt es seine Farbe wieder. Mit Metalloxyden geht das Kyanin Verbindungen ein, die unlöslich und nach FREMY und CLOEZ grün, nach WIESNER[3] blau bis roth gefärbt sind. Gewisse Metallsalze erzeugen daher mit kyaninhaltigen Blumenblättern zusammengebracht in diesen eine blaue Färbung. Bringt man z. B. die blauen Blüthentheile von *Gentiana verna*, nachdem man sie durch Behandlung mit salzsäurehaltigem Wasser geröthet und dann bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser ausgewaschen, mit einer reinen Eisenchloridlösung zusammen, so werden die Blüthen intensiv blau. Diese blaugefärbte Verbindung kann man auch mit dem nach der Methode von FREMY und CLOEZ isolirten Kyanin erhalten, die Reaction rührt daher nicht von einem eisenbläuenden Gerbstoff her, der in den betreffenden Blüthen überhaupt gar nicht vorkommt. Eine ebenso intensiv blau gefärbte Verbindung wie mit Eisenoxyd geht das Kyanin mit Bleioxyd ein. Die angesäuerten, in Folge dessen gerötheten und ausgewaschenen Blüthentheile von *Gentiana verna* werden mit essigsaurem Blei intensiv blau, und eine ähnliche Farbe nimmt auch das möglichst rein aus Gentianablüthen dargestellte Kyanin mit Bleizuckerlösung an. Die Kupferverbindung des Farbstoffs ist blau, die Verbindungen mit Silber, Zink, Mangan liegen in der Farbe zwischen roth und blau. Die grünen Metallniederschläge, die FREMY und CLOEZ erhielten, waren jedenfalls verunreinigt mit gelben Metallsalzen eines eisengrünenden Gerbstoffs und verdanken diesen Beimengungen ihre unreine Mischfarbe.

Säuren und saure Salze färben das Kyanin sogleich roth. Der rothe Farbstoff der Blumen ist ebenfalls nur durch Säuren gerötheten Kyanin. FREMY und CLOEZ haben in den Säften aller rothen oder rosa Blüthen

---

[1] MARQUART, *Die Farben der Blüthen.*
[2] FREMY u. CLOEZ, *Journ. f. pract. Chemie* 62. Bd. S. 269.
[3] WIESNER, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 8. Bd. S. 589.

saure Reaction nachgewiesen, während die Säfte der blauen Blumen immer neutral sind. Alkalien bedingen den umgekehrten Farbenwechsel, sie führen das Roth durch Violet, Blau in Grün bis Gelblichgrün oder Gelb über, wie C. NAEGELI und S. SCHWENDENER[1] und A. WIGAND[2] behaupten, oder nur in Blau, wie WIESNER[3] meint. Letzterer erklärt das Eintreten einer Grünfärbung blauer Blüthenblätter durch Alkalien als die Folge der Gegenwart eines eisengrünenden, nicht, wie ausdrücklich hervorgehoben wird, eines eisenbläuenden Gerbstoffs, der, durch Alkalien gelb werdend, durch Mischung von Gelb mit dem Blau des Kyanins das Grün erzeuge. Es ist nicht einzusehen, warum WIESNER den Nachdruck gerade auf einen eisengrünenden Gerbstoff legt. Da eisenbläuende ebenso gut durch Alkalien gelb bis roth und braun gefärbt werden, so müsste die Gegenwart eines Gerbstoffs überhaupt genügen, um die blaue Kyaninreaction in eine grüne Färbung zu verwandeln. NAEGELI und SCHWENDENER ebenso wie WIESNER erkennen nun in dem speciellen Fall, um den es sich hauptsächlich handelt — die Blumenblätter von *Gentiana verna* — die Gegenwart eines Gerbstoffs an, nur dass erstere denselben für einen eisenbläuenden, letzterer für einen eisengrünenden halten. Es liegt somit in der Beobachtung von NAEGELI und SCHWENDENER, dass die Blumenblätter von *Gentiana verna* durch Alkalien grün werden, obschon sie nur einen eisenbläuenden, keinen eisengrünenden Farbstoff enthalten, wenigstens keine Widerlegung der Ansicht WIESNER's, sofern dieser die Grünfärbung des Kyanins durch Alkalien als eine Mischfarbe aus Gelb und Blau erklärt. In beiden Fällen wird der Gerbstoff eine gelbliche Lösung geben, deren Farbe die Färbung des ganzen Organs beeinflussen muss. Ueberdies hat WIESNER seine Ansicht durch neuere Beobachtungen an *Pelargonium zonale* unterstützt. Die Blumenblätter der scharlachrothen Varietäten dieser Pflanze färben sich durch alkalische Lösungen nur violet und blau und gehen nicht in Grün über, während die Blüthen der blassrothen Varietäten durch Alkalien sofort blaugrün, nach einiger Zeit grün werden. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass in den ersteren nur sehr geringe Quantitäten eines mit Alkalien sich gelb färbenden Körpers vorkommen, in den letzteren dagegen bedeutend grössere. Extrahirt man dagegen die scharlachrothen Blüthen sammt ihren an eisengrünendem Gerbstoff reichen Kelchen mit heissem Wasser, wobei sowohl der Farbstoff als der Gerbstoff in Lösung geht, und dampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein, so erhält man eine rothe Substanz, welche durch Alkalien grün wird. Diese Versuche lassen den Einfluss einer mit Alkalien sich gelb färbenden Substanz auf die Kyaninreaction deutlich hervortreten.

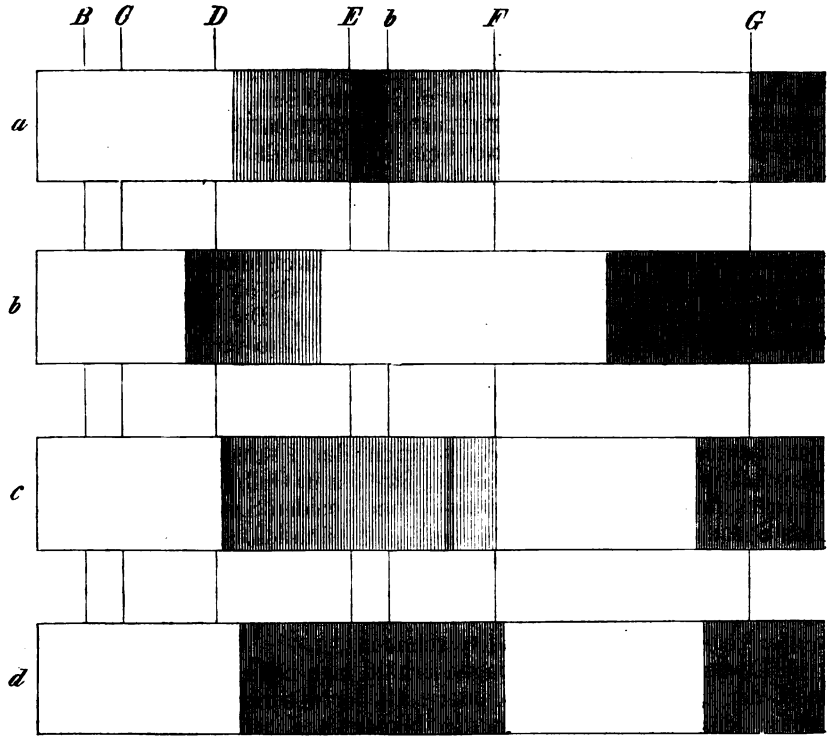
In gleicher Weise wie die chemischen Reactionen weisen auch die optischen Eigenschaften auf eine nahe Verwandtschaft der blauen und rothen Blüthenfarbstoffe hin. Fig. 9*a* stellt das Spectrum des rothen Farbstoffs von *Azalea indica* dar, in kalt bereiteter wässriger Lösung.

---

[1] NAEGELI u. SCHWENDENER, *Das Mikroskop*, Leipzig 1867, S. 501.
[2] WIGAND, *Bot. Zeitg.* 1862 S. 124.
[3] WIESNER, *ibid.* S. 389.

Roth, Orange und Gelb gehen ungeschwächt hindurch, dagegen ist Grün und Blau bis *F* durch ein breites Band verdunkelt, welches schattenartig kurz hinter *D* anhebt, zwischen *E* und *b* eine stärkere Anschwellung zeigt und ebenso schlecht begrenzt etwa mit *F* endigt. Eine zweite Verdunkelung nimmt das Ende von *G* an hinweg. Setzt man der Flüssigkeit einen Tropfen Alkali hinzu, so wird sie sofort violet, und man erhält

Fig. 9.



Absorptionsspectra der rothen und blauen Blüthenfarbstoffe.

a. *Azalea indica*, b. desgl. alkal. Lösung, c. *Crocus vernus*, d. desgl. saure Lösung.

das Spectrum Fig. 9*b*. Dasselbe besteht aus einem dunklen Bande, dessen Mitte auf *D* liegt, das sich aber schattenartig noch eine Strecke in der Richtung nach *E* fortsetzt. Das Grün und Blau geht ungeschwächt hindurch, dagegen ist die Endabsorption weiter nach dem weniger brechbaren Ende vorgedrungen. Durch Zusatz von Essigsäure lässt sich das ursprüngliche Spectrum sofort wieder herstellen. Dem Spectrum des Azalea-Farbstoffs in alkalischer Lösung sehr ähnlich, ist dasjenige, welches man erhält, wenn man die wässrige, kalt bereitete, violete Lösung des Farbstoffs der Blüthen von *Crocus vernus* untersucht (Fig. 9*c*).

Das dunkle Hauptband, nach dem rothen Ende scharf abgeschnitten, liegt kurz hinter *D*, setzt sich aber dann schattenartig über Grün bis zur Linie *F* hin fort und schwillt sogar in der Mitte zwischen *b* und *F* nochmals zu einer schmalen, aber deutlichen Linie an. Die Endabsorption beginnt hier schon vor *G*. Säuert man die Lösung des Farbstoffs mit einem Tropfen Essigsäure an, so erhält man das Spectrum Fig. 9*d*, welches wiederum Aehnlichkeit mit dem des natürlichen Azaleafarbstoffs zeigt. Eine schlecht begrenzte und gleichmässige Verdunkelung verhüllt das ganze Grün und Blau bis *F*. Die Endabsorption beginnt ebenfalls vor *G*.

Bei Farbstoffen, deren Farbe mehr oder weniger zwischen Roth und Blau liegt, treten auch die Bänder in Gelb und Grün gleichzeitig in die Erscheinung. Eine Kyanin-haltige unterseitige Epidermiszelle von *Tradescantia zebrina* giebt nach KRAUS[1] ein Spectrum, dessen erster Theil bis *D* ungehindert durchgeht. Unmittelbar hinter dieser Linie liegt ein schmälerer, aber dunklerer beiderseits abgeschatteter Streifen im Lichtgrün. Zwischen ihm und einem dahinter vor *E* gelegenen breiteren, aber blasseren Band ist eine schwache Verdunkelung, die auch durch das ganze Grün bis *F* hin geht, bemerklich. Mitunter scheint es, als ob hinter *b* noch eine kleine Anschwellung der Absorption auftrete. Die Blumenblätter der Pflanze geben dasselbe Spectrum. Es ist das also im Wesentlichen dasselbe Bild, wie es der violete Crocusfarbstoff gewährt (Fig. 9*c*), nur dass diesem das blasse Band vor *E* fehlt, welches in dem mehr roth gefärbten Tradescantiafarbstoff bereits angedeutet ist. Setzt man zu den Zellen der Tradescantia Essigsäure, wodurch der Farbstoff zunächst mehr geröthet wird, so verschwindet der Streifen in Gelb, während das Band in Grün, an seiner Stelle bleibend, nach beiden Seiten sich verbreitert. Das Spectrum wird somit dem von Fig. 9*a* ähnlich. An den Epidermiszellen rothschaliger Aepfel hat KRAUS auch nur den ersten Streifen, verhältnissmässig unscharf, wahrgenommen; die unterseitigen Epidermiszellen von *Sedum hybridum* geben ebenfalls nur ein Band und dies etwas weiter gegen das violete Ende verschoben.

Etwas andere Erscheinungen erhält man nach KRAUS[2], wenn man statt der unverletzten Zellen oder statt der wässrigen Lösung des Farbstoffs den alkoholischen Auszug blauer und violeter Blumenblätter spectralanalytisch prüft. Es hängt dies wahrscheinlich mit den Umwandlungen zusammen, die der Farbstoff sehr leicht in alkoholischer Lösung erleidet und die sich namentlich deutlich auch in den Aenderungen der Fluorescenz, wovon gleich die Rede sein wird, ausspricht. Das Spectrum des Farbstoffs von *Delphinium* zeigt beispielsweise das äusserste Roth hinweggenommen und ferner eine ziemlich gleichmässige Verdunkelung, welche, hinter *C* beginnend, sich bis *F* erstreckt. Innerhalb derselben liegen vier Streifen verschiedener Breite und Intensität. Der erste und schmälste, seiner Intensität nach der zweite im Rang, liegt sehr wenig hinter II des Chlorophylls, der zweite intensivste hat seine Mitte hinter *D*,

[1] KRAUS, *Chlorophyllfarbstoffe* S. 14.
[2] KRAUS, *Bot. Zeitg.* 1872 S. 91.

ein dritter schattenartiger fast genau auf *E*; zwischen *b* und *F* endlich liegt eine letzte schwache Anschwellung der Absorption.

Die alkoholische Kyaninlösung zeigt deutlich Fluorescenz und einen interessanten Farbenwechsel, wie neuerlich El. Bořscow[1] gezeigt hat. Uebergiesst man ganz frische von ihren Kelchen sowie von den übrigen Blüthentheilen befreite Kronenblätter von *Ajuga reptans* und *pyramidalis* mit siedendem Alkohol von 95 p. C., erwärmt das Gemisch gelinde, bis eben eine vollkommene Entfärbung der betreffenden Theile eintritt, und filtrirt darauf den Auszug rasch in eine flache Glasschale, so erscheint die heisse Lösung bei gehöriger Concentration im durchfallenden Licht purpurroth mit einem Stich ins Bräunliche, im reflectirten Licht zeigt sich dabei eine sehr deutliche blutrothe Fluorescenz, derjenigen einer Blattgrünlösung vollkommen vergleichbar. Lässt man nun den Auszug ganz allmählich erkalten, so beobachtet man an demselben folgende Erscheinungen: Beim Beginn des Erkaltens, etwa nach 5—7 Minuten, bekommt die Lösung eine eigenthümlich schmutzig grüne Farbe, wobei die blutrothe Fluorescenz sehr deutlich hervortritt, darauf geht in den nächsten 5—8 Minuten die Farbe in ein deutliches Braun über, während gleichzeitig die Fluorescenz nahezu gänzlich verschwindet. Etwa 10—15 Minuten später, als die Lösung beinahe vollständig erkaltet ist, erscheint dieselbe im reflectirten Licht gelblich-braun (broncefarbig), im durchfallenden Licht dagegen unrein smaragdgrün. Die blutrothe Fluorescenz ist nun spurlos verschwunden. Erwärmt man die Lösung abermals bei Luftzutritt, so wird dieselbe alsbald (nach 5—7 Minuten) tintenfarbig, sowohl im durchfallenden als auch im reflectirten Licht, und bei fortgesetztem Erwärmen verändert sich die Farbe in ein schönes dunkles Violet, wobei einzelne Tropfen der Lösung am Rand der Schale die prachtvollste Ultramarinfarbe zeigen. Dampft man nun rasch den Alkohol ab, so bleibt eine schwarzblaue etwas klebrige Masse zurück, welche sich in kaltem Wasser grösstentheils auflöst. Die wässrige Lösung erscheint jetzt sowohl im durchfallenden wie reflectirten Licht schön ultramarinblau, ohne Spur irgend welcher Fluorescenz. Der vom Wasser nicht aufgenommene sehr spärliche Rückstand, welcher sich leicht in warmem Alkohol mit goldgelber Farbe auflöst, besteht aus einem gelben harzähnlichen Körper und zeigt Aehnlichkeit mit dem Xanthophyll.

Dem Kyanin oder Anthokyan mehr oder weniger verwandt sind jedenfalls die rothen und blauen Farbstoffe der Beeren und Früchte. Einzelne derselben sind chemisch untersucht worden. So der Farbstoff der Kirschen und der schwarzen Johannisbeeren von Berzelius[2], der Farbstoff der Weinbeeren von G. J. Mulder[3] und A. Glénard[4], der Farbstoff der Beeren von *Ligustrum vulgare* von J. Nicklès und H. Reinsch.[5] Alle diese Farbstoffe sind kaum in einigermassen reinem Zustand erhalten worden. Glénard nannte den Weinfarbstoff Oenolin, Nicklès

[1] Bořscow, *Bot. Zeitg.* 1875 S. 351.
[2] Berzelius, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 21. Bd. S. 262.
[3] Mulder, *Die Chemie d. Weines*, Leipzig 1856, S. 44 u. 228.
[4] Glénard, *Journ. f. pract. Chemie* 75. Bd. S. 317.
[5] Nicklès u. Reinsch, vgl. Husemann, *Pflanzenstoffe* S. 628.

den Farbstoff von Ligustrum Ligulin. Sie sind mehr oder weniger roth bis blau gefärbt, in Wasser löslich oder unlöslich, unlöslich in Aether.

DER IN WASSER LÖSLICHE FARBSTOFF DER KYANOPHYCEEN UND DER VON DIESEN SICH ABLEITENDEN FLECHTEN.

§ 12.

Diese Farbstoffe sind ebenfalls an eine protoplasmatische Unterlage gebunden und bedingen im Verein mit dem gleichzeitig vorkommenden Blattgrün die eigenthümlich blaugrüne Färbung dieser Gewächse. Sie sollen einstweilen mit dem von NAEGELI eingeführten, wiewohl in etwas anderem Sinn gebrauchten Namen Phykochrom[1] bezeichnet werden. Es wird später gezeigt werden, dass das Phykochrom, also der in Wasser lösliche Farbstoff der Kyanophyceen, selbst wieder ein Gemenge mehrerer Farbstoffe ist.

Zur Darstellung des Phykochroms zerreibt man die betreffenden Pflanzen in einem Mörser mit kaltem Wasser und filtrirt, wobei man je nachdem ein mehr rothes, violetes oder blaues Filtrat erhält. Durch Zusatz von Alkohol kann man aus diesem roth bis blau gefärbte Flocken fällen, die sich indess bald entfärben. Ebenso bewirken Säuren eine bald sich entfärbende Fällung. Auf Zusatz von Kali oder Ammoniak scheidet sich sofort eine farblose Gallerte aus der Lösung des Farbstoffs ab. Metallsalze fällen ebenfalls, aber auch diese Niederschläge entfärben sich bald. Eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas ändert die Farbe sofort in ein trübes Braun um. Die leichte Zersetzbarkeit des Farbstoffs zeigt sich auch darin, dass sich seine Lösung, selbst wenn sie in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt wird, sehr bald unter Abscheidung eines grauen Niederschlags trübt. Sehr schnell geht die Zersetzung beim Erhitzen vor sich. Noch vor dem Kochen der Flüssigkeit, bei circa 60°, tritt eine Vernichtung der optischen Eigenschaften ein, und das Gleiche findet auch innerhalb der Pflanze statt. Erwärmt man z. B. Schnitte von *Peltigera canina* oder Oscillarien auf ungefähr 60°, so verschwindet die eigenthümliche Färbung, und sie nehmen eine mehr chlorophyllgrüne dafür an.

Das optische Verhalten des Phykochroms ist namentlich von ASKENASY[2] untersucht worden. Wie schon bemerkt, zeigen die Lösungen dieses Pigments je nach dem zu ihrer Darstellung verwandten Material etwas verschiedene Färbung, und demgemäss erhält man auch bei der spectralanalytischen Untersuchung etwas abweichende Resultate. Aus *Peltigera canina*, deren Gonidien den Nostocaceen angehören, erhält man beim Zerreiben mit Wasser eine violetrothe oder weinrothe Flüssigkeit, deren Absorptionsspectrum durch zwei ziemlich plötzlich beginnende

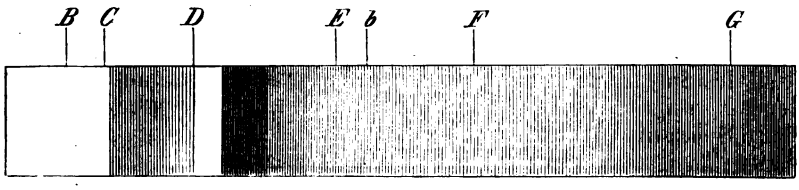
[1] Unter dieser Bezeichnung verstand NAEGELI den Gesammtfarbstoff der Algen, also Chlorophyll und in Wasser löslichen Farbstoff (vgl. NAEGELI u. SCHWENDENER, *Mikroskop* S. 497).

[2] ASKENASY, *Bot. Zeitg.* 1867 S. 234.

Absorptionsstreifen bemerkbar ist. Der eine derselben liegt, wie Fig. 10 zeigt, im Roth, der andere an der Grenze von Gelb und Grün und setzt sich von da an durch das ganze Spectrum fort. Letzterer ist intensiver als der im Roth beginnende. In dickeren Schichten lässt die Flüssigkeit nur Roth hindurch.

Die Lösung des Peltigerafarbstoffs zeigt Fluorescenz. Dieselbe zerfällt bei Betrachtung durch ein Prisma in ein rothes und ein gelbes Bündel, letzteres ist das intensivere. Die rothe Fluorescenz beginnt im Roth und scheint sich dann weiter durch das Spectrum zu erstrecken, wiewohl nur schwach, während die gelbe Fluorescenz erst in der Nähe des zweiten Absorptionsstreifens beginnt und sich von da ebenfalls durch das ganze Spectrum erstreckt. Auch hier entsprechen den Maximis der Absorption Maxima der Fluorescenz.

Fig. 10.



Absorptionsspectrum des Phykochroms aus *Peltigera canina* (nach ASKENASY).

Etwas abweichend hiervon sind nach ASKENASY die Erscheinungen bei *Collema plicatile* (deren Gonidien gleichfalls den Nostocaceen angehören). Aus dieser Flechte erhält man mit Wasser eine bei Tageslicht blau, bei Lampenlicht eher violetroth erscheinende Flüssigkeit, deren Absorptionsspectrum ziemlich dasselbe wie das des Farbstoffs aus Peltigera ist, nur dass die Intensitätsverhältnisse der beiden Absorptionsstreifen gerade umgekehrt sind, indem der Absorptionsstreifen im Roth der intensivere, der im Gelb beginnende der schwächere ist. In grösserer Dicke werden ebenfalls nur rothe Strahlen hindurch gelassen. Der Collemafarbstoff fluorescirt sehr kräftig und zwar mit granatrother Farbe. Bei der Betrachtung durch ein Prisma sieht man, dass der durch eine Linse erzeugte Lichtkegel aus einem gesonderten rothen und einem wesentlich gelben Bündel besteht. Die Fluorescenz, die, wie bei Peltigera, im Roth beginnt, ist im Roth von rein rother, im übrigen Theil des Spectrums von mehr ziegelrother Farbe.

Die Vergleichung der optischen Eigenschaften der Farbstoffe in Collema und Peltigera hat ASKENASY auf die Vermuthung gebracht, dass beide Farbstoffe nur Gemische aus zwei weiteren Pigmenten in verschiedenen Mengenverhältnissen sein könnten. Der eine dieser Farbstoffe, dem der Absorptionsstreifen im Roth und die rothe Fluorescenz zukommt, muss hiernach in Peltigera in geringerer, in Collema in grösserer Menge vorkommen, als ein zweiter, dem die in Gelb beginnende Absorption und die gelbe Fluorescenz zukommt. Die Absorption dieses letzteren würde, wenn

man ihn rein darstellen könnte, wie auch die Fluorescenz, Aehnlichkeit mit der des Phykoerythrins (vgl. unten) haben. Der in Wasser lösliche Farbstoff der Kyanophyceen scheint also in den meisten Fällen ein Gemenge von wechselnden Mengen von Phykoerythrin mit einem zweiten Farbstoff zu sein, der charakterisirt wird durch eine einzige Linie im Roth und durch rothe Fluorescenz. Für diesen letzteren allein soll hier der Name Phykokyan gebraucht werden.[1]

Während meistens beide Farbstoffe, das Phykoerythrin und das Phykokyan, gemeinsam vorzukommen scheinen, giebt es doch Fälle, in welchen nur der letztere allein vorhanden ist. Ein solches Vorkommniss fand ASKENASY bei einer Oscillaria, wahrscheinlich *O. antliaria*. Zerreibt man diese Pflanzen mit kaltem Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, die in dünneren Schichten meergrün, in dickeren schön himmelblau gefärbt ist und eine überaus energische Fluorescenz zeigt. Das Absorptionsspectrum hat nur einen sehr intensiven Absorptionsstreifen im Roth, dessen Lage genau mit der des entsprechenden Streifens im Collema- oder Peltigeraspectrum zusammenfällt. Die Fluorescenz, die im rothen Theil des Spectrums beginnt, ist rein roth, ihr Maximum fällt in dieselbe Gegend, wo die Absorption ihr Maximum erreicht, sie wird durch das ganze Spectrum hindurch von der Anfangsstelle an erzeugt, ist aber im blauen Theil nur schwach. Nicht alle Oscillarien zeigen indess diese Verhältnisse. *Oscillaria princeps* giebt nach ASKENASY eine wässrige Lösung von violeter Farbe, deren optische Eigenschaften die Mitte zwischen der Collema- und Peltigeralösung halten und Absorptionen im Roth und Gelbgrün von nahezu gleicher Intensität zeigen. Der Farbstoff dieser Oscillaria ist also ebenfalls ein Gemenge von Phykokyan und Phykoerythrin, wie es scheint, in nahezu gleichen Verhältnissen.

DER IN WASSER LÖSLICHE FARBSTOFF DER FLORIDEEN.

§ 13.

Für diesen Farbstoff hat F. T. KUETZING[2] zuerst den Namen Phykoerythrin eingeführt. Später haben NAEGELI und SCHWENDENER dieselbe Bezeichnung in anderem Sinne gebraucht.[3] Sie verstehen darunter den Gesammtfarbstoff der Florideen, also den in Wasser löslichen Farbstoffplus dem Chlorophyll oder der Chlorophyllmodification (vgl. S. 17). Für den gleichen Begriff braucht F. COHN[4] den Namen Rhodophyll. Sein Rhodophyll ist also identisch mit dem Phykoerythrin NAEGELI's und

[1] Der Name Phykokyan wurde von KUETZING (*Phycologia generalis*, Leipzig 1843, S. 20) eingeführt, der darunter den in Wasser löslichen Farbstoff der Oscillarien verstand. Phykokyan, KUETZING, und Phykochrom, NAEGELI, sind daher nicht, wie COHN (*Bot. Zeitg.* 1867 S. 38) meint, identisch.

[2] KUETZING, *loc. cit.* S. 21.

[3] NAEGELI u. SCHWENDENER, *Mikroskop* S. 498.

[4] COHN, *loc. cit.* 1867 S. 38.

SCHWENDENER's. Den in Wasser löslichen Bestandtheil des Rhodophylls nennt COHN in Uebereinstimmung mit KUETZING Phykoerythrin. In dieser Begrenzung soll der Name auch hier beibehalten werden.

Das Phykoerythrin kommt in der lebenden Pflanze ebenfalls nur an Protoplasma gebunden vor und verdeckt das gleichzeitig vorhandene Chlorophyll durch seine Farbe so vollständig, dass die Körner, in welchen beide Farbstoffe gemeinsam eingebettet sind, ein röthliches Aussehen gewinnen. In todten Pflanzen scheint das Phykoerythrin aus dem Protoplasma in den Zellsaft überzutreten. Lässt man frische Exemplare von Florideen auf nassem Papier langsam trocknen, so dringt nach einiger Zeit eine rothe Flüssigkeit aus den Pflanzen heraus, die sich mit dem ausserhalb befindlichen Wasser vermischt, mit demselben eintrocknet und die eingetrocknete Pflanze ringsum wie eine mit Carmin gefärbte rothe Einfassung umgiebt. Die Pflanzen und ihre Farbstoffkörner erhalten dadurch ein mehr oder weniger grünes Aussehen.

Man erhält eine Lösung des Phykoerythrins, wenn man frische Florideen mit kaltem Wasser zerreibt und filtrirt. Der Auszug sieht carminroth aus, wenn man hindurchsieht, mehr oder weniger gelb, wenn man ihn unter reflectirtem Licht vor einem schwarzen Gegenstand sieht. Er entfärbt sich durch Erhöhung der Temperatur auf 50—60°, wenn man kaustisches Kali hinzufügt, oder gleichzeitig ihn der Luft und dem Licht aussetzt. Auch innerhalb der Pflanze treten durch dieselben Einflüsse dieselben Wirkungen ein. Bei 60—70° werden die Florideen grün, weil das Phykoerythrin sich entfärbt. In älteren oder absterbenden Zellen tritt die grünliche Färbung von selbst ein. Man beobachtet sie hier und da an noch lebenden Pflanzentheilen, aber namentlich häufig an solchen, welche an den Strand geworfen wurden, oder an Ort und Stelle im Absterben begriffen sind.

Das Absorptionsspectrum der Phykoerythrinlösung ist von ASKENASY, ROSANOFF[1], und in neuerer Zeit von PRINGSHEIM untersucht worden. Nach dem Erstgenannten zeigt dieses Spectrum drei Maxima. Es beginnt ziemlich plötzlich mit einem dunklen Streifen an der Grenze von Gelb und Grün, hinter *D*, und setzt sich von dort über den ganzen brechbaren Theil fort. Innerhalb dieser allgemeinen Verdunkelung liegt ein zweites schwächeres Maximum im Grün, vor der Linie *E*, und ein drittes stärkeres zwischen *b* und *F*. Bei grösserer Dicke lässt die Phykoerythrinlösung nur rothes Licht hindurch. Sie besitzt eine kräftige Fluorescenz. Das Fluorescenzlicht besteht nach STOCKES aus wenig Roth, Orange und Gelb und erscheint dem blossen Auge etwa als Orange mit Gelb vermischt. Dem Spectrum des Phykoerythrins fehlt also die im Roth liegende Linie des Phykokyans, während diesem, wie das Beispiel der *Oscillaria antliaria* zeigt, wiederum die im Gelbgrün liegende und sich bis zum violeten Ende erstreckende Lichtschwächung mangelt. Setzt man das Phykoerythrin- und Phykokyanspectrum zusammen, so erhält man allerdings das Spectrum des Phykochroms, und es gewinnt daher die S. 81 ausgesprochene Vermuthung ASKENASY's, dass der in Wasser lösliche Farbstoff der

[1] ROSANOFF, *Bot. Zeitg.* 1866 S. 182.

Kyanophyceen gewöhnlich ein Gemenge von Phykokyan und Phykoerythrin sei, an Wahrscheinlichkeit. Das Verhältniss dieser Farbstoffe in den Kyanophyceen und den Florideen ist also gewissermassen das umgekehrte. Während bei den ersteren es die Regel zu sein scheint, dass sie Phykoerythrin und Phykokyan gemeinsam enthalten und nur selten das letztere allein *(Oscillaria antliaria)*, enthalten die Florideen meist nur Phykoerithryn und nur selten diesen Farbstoff gemengt mit Phykokyan. Letzteres ist wahrscheinlich der Fall bei gewissen spangrünen Batrachospermum-Arten.

Ausser dem Phykoerythrin scheinen übrigens auch noch andere Farbstoffe in gewissen Florideen vorzukommen, so der von KUETZING[1] als Phykohämatin bezeichnete Farbstoff von *Rytiphlaea tinctoria*. Man erhält denselben durch Digestion der Pflanze mit kaltem destillirten Wasser. Die rothe Flüssigkeit wird langsam abgedampft und, wenn sie anfängt dickflüssig zu werden, mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch sich der Farbstoff in rothen Flocken abscheidet, die man auf einem Filter sammeln, mit Alkohol auswaschen und trocknen kann. In trockenem Zustand ist das Phykohämatin eine etwas dunkel blutrothe oder kirschrothe Masse, welche einen schwachen Stich ins Bräunliche zeigt. In Wasser löst sich der Farbstoff sehr leicht wieder auf, und die Auflösung stellt eine schön kirschrothe Flüssigkeit dar. Alkohol, Aether und Oele lassen ihn unverändert und unaufgelöst. In alkalischen Flüssigkeiten löst er sich mit Erhöhung und Verschönerung der Farbe. Wird er mit einer verdünnten Säure übergossen, so geht die ursprüngliche dunkle rothe Farbe in ein hellrothes Orange über. Der Farbstoff löst sich dabei vollständig in der verdünnten Säure auf, setzt man Ammoniak zu, so wird die rothe Farbe in der ersten Zeit wieder hergestellt, nach längerem Stehen nicht mehr. Das Phykohämatin soll stickstoffhaltig sein, ausser ihm sollen keine anderen Farbstoffe, nicht einmal Chlorophyll, in Rytiphlaea vorkommen. Diese Angabe ist bestimmt falsch. Das Verhalten des Phykohämatins gegen Säuren und Alkalien ist auch von NAEGELI und SCHWENDENER mit demselben Erfolg, wie von KUETZING, geprüft worden.

Wie oben erwähnt, ist das Phykoerythrinspectrum neuerdings wieder von PRINGSHEIM untersucht worden. Derselbe hat gezeigt, dass auch hier eine Verstärkung der Schichten der wässrigen Lösung die Bänder I und II des Chlorophylls in die Erscheinung ruft. Vergleicht man nun das Spectrum dickerer Schichten des Phykoerythrins mit dem des Florideen-Chlorophylls, so findet man eine vollständige Uebereinstimmung. Es ist früher mitgetheilt worden, dass das letztere mit dem sogenannten modificirten Chlorophyll anderer Pflanzen übereinstimmt, insofern es ein neues Absorptionsmaximum zwischen *b* und *F* (IV *b* des modificirten Chlorophylls) und eine Verstärkung des Bandes IV zeigt. Diese Linien findet man nun auch in dem Absorptionsspectrum des Phykoerythrins wieder. Die Linie im Gelbgrün hinter *D* ist nichts weiter als die Linie III des modificirten Chlorophylls, die Linie im Grün vor *E* entspricht IV *a*, und das Band zwischen *b* und *F* dem IV *b* desselben Farbstoffs (vgl. die obige

[1] KUETZING, *loc. cit.* S. 24.

Beschreibung des Phykoerythrinspectrums nach ASKENASY und Fig. 4). Da nun ferner, wie ebenfalls PRINGSHEIM gezeigt hat, auch im Blau und Violet (was nach ASKENASY von einer continuirlichen Absorption eingenommen ist) die dem Chlorophyll entsprechenden drei Bänder bei geeigneter Verdünnung sichtbar werden, so bestehen im Phykoerythrinspectrum thatsächlich alle Bänder des modificirten Chlorophylls oder normalen Florideen-Chlorophylls. Unterschiede zwischen beiden Farbstoffen treten aber, ausser in den Löslichkeitsverhältnissen, noch in den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Bänder des Spectrums hervor. Das Phykoerythrin ist eine Chlorophyllmodification, die sich durch Schwächung der Bänder I und II, durch Verstärkung von III und IV und durch das Auftreten von IV*b* von dem normalen Chlorophyll, aber auch von dem modificirten im gewöhnlichen Sinne des Wortes unterscheidet. — Alle Florideen, die PRINGSHEIM bis jetzt untersucht hat, die sehr verschiedene Farbentöne des Roth, Purpur und Schwarz umfassen, unter welchen die Florideen-Genera dem Auge unmittelbar erscheinen, stimmen in den wesentlichen Eigenschaften des Phykoerythrins, durch die es als Chlorophyllmodification erscheint, überein.

DIE FARBSTOFFE DER FUCACEEN UND DIATOMEEN.

§ 14.

Diese Pflanzen enthalten ausser dem in Alkohol löslichen Blattgrün noch einen zweiten in Alkohol löslichen braungelben Farbstoff, über den bis jetzt nur wenig bekannt geworden ist. Zu seiner Isolirung aus der Pflanze kann man, wie ASKENASY[1] gezeigt hat, Löslichkeitsunterschiede benutzen. Der braungelbe Farbstoff der Diatomeen löst sich viel leichter in Alkohol auf, als das Blattgrün. Uebergiesst man also diese Gewächse mit Alkohol, so enthalten die ersten Auszüge den fraglichen Farbstoff ziemlich rein und frei von Blattgrün. Aus den Fucaceen kann man ihn durch Behandlung mit verdünntem Alkohol gewinnen, in dem das Blattgrün unlöslich ist. Bringt man daher Stücke von *Fucus vesiculosus* in etwa 40grädigen Alkohol, so nimmt derselbe nach und nach eine braungelbe Färbung an, während die Pflanzen selbst grasgrün werden, weil nach Entfernung des braungelben Farbstoffs das Blattgrün mit seiner natürlichen Färbung hervortritt. Man kann auch so verfahren, dass man die Pflanzen ohne Weiteres mit starkem Alkohol auszieht, eindampft und in dem Rückstand erst beide Farbstoffe durch Behandlung mit verdünntem Alkohol trennt.

Die Lösung des Farbstoffs, mag derselbe aus Diatomeen oder Fucaceen dargestellt sein, besitzt nur eine schwache Fluorescenz, die wahrscheinlich noch zum grossen Theil auf Rechnung geringer Mengen von Blattgrün zu setzen ist. Das Absorptionsspectrum zeigt eine starke Absorption in Blau, aber keinen oder einen kaum bemerkbaren Streifen im

[1] ASKENASY, *Bot. Zeitg.* 1867 S. 236 u. 1869 S. 785.

Roth. Bei Zusatz einer geringen Menge Säure nimmt die Lösung eine intensiv blaugrüne Färbung an, die auf den ersten Blick der Farbe einer durch Säure blaugrün gefärbten Chlorophyllösung gleicht. Das Spectrum des durch Säuren modificirten Fucusfarbstoffs zeigt indess keine Aehnlichkeit mit dem der letzteren. Man bemerkt nur eine im äussersten Roth beginnende Absorption der rothen Strahlen, während die früher sehr starke Absorption der blauen Strahlen sehr wesentlich geschwächt ist. Durch Alkalien wird die Farbe der Lösung des Fucusfarbstoffs nicht geändert und auch das Licht scheint wenig Einfluss darauf zu haben. Beim Kochen tritt gleichfalls keine wesentliche Aenderung ein. Hiermit nicht im Einklang steht die Beobachtung, dass beim Erwärmen von Fucusarten oder Diatomeen diese ihre braune oder gelbe Färbung noch vor erreichtem Siedepunkte in Gelbgrün umändern, so dass sie mehr oder weniger dann den Chlorophyllpflanzen gleichen. Trotzdem findet aber auch hier keine Zerstörung des Farbstoffs in der Pflanze durch Erwärmen statt, da man auch noch aus dem grün gewordenen Fucus den braungelben Farbstoff gewinnen kann. Zur Erklärung der Erscheinung macht daher Askenasy die Annahme, dass die braune Farbe des lebenden Fucus mit auf der molecularen Structur der Farbstoffkörner beruhe, die im lebenden Zustand den Farbstoff mehr an ihrer Aussenfläche, im todten mehr in ihrem Innern anhäufen.

DIE RINDENFARBSTOFFE ODER PHLOBAPHENE.

§ 15.

Diese Substanzen, welche sich als braunrothe amorphe Massen in den Rinden und Borken der Bäume und Sträucher vorfinden, unterscheiden sich zunächst insofern von allen bisher besprochenen Farbstoffen, als sie weder im Zellsaft gelöst, noch an eine protoplasmatische Unterlage gebunden, sondern in den Zellwandungen aufgespeichert sind. Die Phlobaphene sind in verdünnten Alkalien löslich und durch Säuren aus solchen Lösungen in braunen Flocken fällbar, sowie sie auch aus einer alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz ausgeschieden werden.

Die Rindenfarbstoffe sind jedenfalls Zersetzungsproducte der Gerbsäuren. Man kann aus manchen der letzteren künstlich Producte erzeugen, welche in allen ihren Eigenschaften und auch in ihren Zersetzungsproducten den natürlichen Phlobaphenen vollständig gleich sind. Kocht man gewisse Gerbsäuren mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfallen sie in Zucker und braunrothe den Phlobaphenen sehr ähnliche Substanzen.[1] So liefert:

die Chinagerbsäure	Zucker	und	sog.	Chinaroth,
„ Chinovagerbsäure	„	„	„	Chinovaroth,
„ Filixgerbsäure	„	„	„	Filixroth,

[1] Vgl. Hlasiwetz, *Chem. Central-Bl.* 1867 S. 475.

die Ratanhiagerbsäure Zucker und sog. Ratanhiaroth,
„ Eichengerbsäure „ „ „ Eichenroth.

Diese rothen Substanzen lösen sich sämmtlich in alkalischen Flüssigkeiten und in Alkohol, und werden daraus durch Säuren oder Wasser gefällt. Ihre ammoniakalischen Lösungen werden durch Chlorbarium oder Chlorcalcium niedergeschlagen. In dieser Beziehung stimmen diese Kunstproducte durchaus mit den natürlichen Rindenfarbstoffen überein. Auch in ihrer Zusammensetzung weichen sie nicht mehr von der der letzteren ab, als man bei derartigen schlecht charakterisirten Substanzen erwarten darf. Nach A. GRABOWSKI[1] enthält beispielsweise das künstlich dargestellte Eichenroth 57,2—59 p. C. C und 4,2—4,5 p. C. H, während das aus Eichenrinde dargestellte Eichenphlobaphen 55,4 p. C. C und 4,4 p. C. H ergab. Auch die Zersetzungsproducte sind identisch. Schmilzt man Eichenphlobaphen mit Kalihydrat zusammen, so erhält man Phloroglucin und Protocatechusäure, dieselben Producte, die man auch erhält, wenn man Kunstproducte wie Ratanhia- oder Filixroth derselben Operation unterwirft.

Diese nahe Uebereinstimmung zwischen den künstlich aus gewissen Gerbsäuren darstellbaren Substanzen und den Phlobaphenen macht es also wahrscheinlich, dass die letzteren Producte ähnlicher Zersetzungsvorgänge der Gerbsäuren innerhalb der Pflanze sein werden.

II.

DIE KOHLEHYDRATE $C_6H_{10}O_5$.

DIE STÄRKE.

§ 16.

Es muss hier von vornherein bemerkt werden, dass man es in der Stärke aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mit einer, sondern mindestens mit zwei chemischen Verbindungen zu thun hat, von welchen die eine, der später zu betrachtenden Cellulose näher stehend, gewöhnlich als Stärkecellulose, die andere, die Hauptmasse der Stärke ausmachend, als Granulose bezeichnet wird. Jedes Stärkekorn besteht aus diesen beiden Verbindungen, die aber nicht sichtbar örtlich getrennt vorkommen, sondern an jedem Punkt eines Korns gleichzeitig vorhanden sind, sich also etwa wie Lösungsmittel und gelöste Substanz gegenseitig durchdringen. Wenn in dem Folgenden trotzdem Stärke und Granulose in den meisten Fällen synonym gebraucht werden, so geschieht dies, weil bei den

[1] GRABOWSKI, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 56. Bd. II. Abth. S. 387.

wichtigsten Reactionen das Verhalten der Granulose bestimmend ist für das Verhalten des ganzen Stärkekorns, insofern das abweichende Verhalten der Stärkecellulose vollständig dadurch verdeckt wird, und weil es vor der Hand unmöglich ist, die Granulose mit Erhaltung aller ihrer Eigenschaften von der Cellulose abzuscheiden. Die natürliche Stärke ist also gewissermassen ein nicht ganz reines Granulosepräparat, dessen Verunreinigungen indess zu unbedeutend sind, um die der Hauptsubstanz zukommenden Reactionen verwischen oder undeutlich machen zu können. Es ist übrigens möglich, dass die Granulose selbst wieder in mehreren verschiedenen Modificationen innerhalb des Stärkekorns vorkommt, welche den Uebergang zwischen dieser und der sogen. Stärkecellulose bilden (vgl. § 18).

Die Stärke oder das Amylum besitzt eine Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_6 H_{10} O_5$ ausgedrückt wird. Diese Formel wurde zuerst 1834 von LIEBIG[1] auf Grund einer Analyse von BERZELIUS und mit Rücksicht auf die glatte Umwandlungsfähigkeit der Stärke in Traubenzucker aufgestellt. Sie ist bis jetzt allgemein, obwohl die sämmtlichen Stärkeanalysen, die in älterer und neuerer Zeit ausgeführt worden sind, nur sehr unvollkommen mit den nach dieser Formel sich berechnenden Zahlen übereinstimmen. Im Folgenden sind die besten derselben zusammengestellt, die der älteren Analytiker von den alten Atomgewichten C=12,25, O = 16,026 umgerechnet auf die heutigen Atomgewichte C = 12, O = 16.

	Ber.	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	44,45	43,64	43,76	44,05	43,86	45,03	43,17	43,94
H	6,15	6,67	6,32	6,36	6,28	6,37	6,10	6,38
O	49,40	49,69	49,92	49,59	49,86	49,60	50,73	49,68

I Analyse von BERZELIUS[2], bei 100° getrocknete Kartoffelstärke; II und III Analysen von C. E. BRUNNER[3], ohne nähere Angabe über Abstammung der Stärke oder Temperatur, bei welcher dieselbe getrocknet wurde; IV Analyse von G. J. MULDER[4], bei 140° getrocknet; V und VI Analysen von A. PAYEN[5], Kartoffelstärke, V bei 140—145°, VI bei 100° im luftleeren Raum getrocknet; VII Analyse von W. NAEGELI[6], bei 120° im Wasserstoffstrom getrocknet, das bei dieser Temperatur getrocknete Material war nicht mehr ganz weiss.

Wie man sieht stimmt keine der angeführten Analysen befriedigend mit der Formel, woran zum Theil wenigstens der Aschegehalt Schuld sein mag, welcher beim Verbrennen der Stärke bleibt und bei den obigen Resultaten nicht mit in Rechnung gezogen worden ist. Aber auch wenn man dies berücksichtigt, bleiben die gefundenen Werthe immer noch auffallend von den berechneten entfernt. W. NAEGELI fand in seiner bei

---

[1] LIEBIG, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 31. Bd. S. 339.

[2] BERZELIUS, *Lehrbuch d. Chemie*, Leipzig 1837, 6. Bd. 3. Aufl. S. 389.

[3] BRUNNER, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 34. Bd. S. 326, daselbst auch Zusammenstellung älterer Stärkeanalysen.

[4] MULDER, *Journ. f. prakt. Chemie* 15. Bd. S. 299.

[5] PAYEN, *Annales de Chim. et de Phys.* 65. Bd. S. 231.

[6] NAEGELI, *Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe*, Leipzig 1874, S. 33.

120° getrockneten Stärke 0,62 p. C. Asche und mineralische Verunreinigungen. Hiernach würden die aschefrei berechneten Resultate der Analyse VII sein: C 44,21; H 6,41; und dabei zeigte, wie bemerkt, die Substanz schon Spuren tieferer Zersetzung. Dieser Differenzen wegen hält W. NAEGELI die Formel der Stärke möglicherweise für ausdrückbar durch $C_{36}H_{62}O_{31}$. Diese Formel, sowie $C_6H_{10}O_5$, drücken natürlich nicht die Moleculargrösse aus, zu deren Bestimmung alle Anhaltepunkte fehlen. Es ist nach den Zersetzungen der Stärke wahrscheinlich, dass das Molecül grösser angenommen werden muss, als es durch eine dieser Formeln ausgedrückt wird.

Die Stärke ist im Pflanzenreich sehr weit verbreitet. Die meisten Pflanzen, welche Chlorophyll enthalten, enthalten auch in irgend einem ihrer Organe (nicht immer in den Chlorophyllkörnern selbst: *Allium cepa*[1]) Stärke. In den Nostochineen, Oscillatorineen und den übrigen Algenformen, deren Chlorophyll in Wasser löslicher blauer oder violeter Farbstoff beigemengt ist, wurde dagegen bisher noch keine Stärke gefunden. Chlorophyllfreie oder chlorophyllarme phanerogame Schmarotzer und Humusbewohner enthalten zum Theil reichlich Stärke (vgl. S. 3), den chlorophyllfreien Kryptogamen fehlt sie der grössten Mehrzahl nach, bei Saprolegnia aber kommen Amylumkörnchen in den Eisporen vor.[2]

Innerhalb der amylumhaltigen Pflanze häuft sich die Stärke namentlich in Organen an, welche bestimmt sind, als Reservestoffbehälter für weiter sich entwickelnde Sprosse zu dienen. Von hier aus wird sie nach den Vegetationspunkten der Stengel, Blätter u. s. w. fortgeleitet, und zwar ist es namentlich bei allen Gefässpflanzen das Parenchym der Rinde und des Markes und zumal die Gefässbündelscheide, welche die Fortleitung der Stärke besorgen, doch findet sich auch Stärke in dem Protoplasma der Siebröhren in Form so feiner Körner, dass diese wohl durch die Poren der Siebplatten unverändert hindurchwandern können, jedenfalls sich hindurchpressen lassen. Man kann z. B. durch starkes Pressen mit der Hand an dem unteren Ende eines Blattstiels von Sparmannia das unter den oberen Siebplatten angesammelte Amylum in das untere Ende der darüber liegenden Siebröhre pressen.[3]

Innerhalb der Pflanze entsteht die Stärke nur im Protoplasma. Kommen die wachsenden Stärkekörner ganz oder theilweise ausserhalb Berührung mit dem sie ernährenden Plasma, so hört ihr Wachsthum ganz oder wenigstens an denjenigen Stellen auf, mit welchen sie aus dem Protoplasma herausragen. Eine einzige Ausnahme von der Regel, dass nur im Protoplasma Amylumkörner sich bilden und wachsen, bieten die Euphorbiaceen dar, welche in dem Milchsaft ihrer Milchsaftgefässe Amylumkörner enthalten[4], über deren Entwicklung indess nichts weiter bekannt ist. Primär, das heisst nicht durch Umwandlung näherer Be-

---

[1] Vgl. SACHS, *Experimental-Physiologie* S. 326; BOEHM, *Sitzungsber. d. Wiener Akad Mth.-ntw. Cl.* 22. Bd. I. Abth. S. 498, 499.

[2] Vgl. HOFMEISTER, *Pflanzenzelle* S. 380.

[3] Vgl. KRAUS u. BRIOSI, *Bot. Zeitg.* 1873 S. 207.

[4] Vgl. HOFMEISTER, *loc. cit.* S. 382.

standtheile der Pflanze selbst, entsteht die Stärke nur im Chlorophyllkorn, und zwar ist, wie wir annehmen, das Blattgrün, das seinerseits aus Wasser und Kohlensäure entsteht, die Muttersubstanz der Stärke (vgl. S. 56). Da eine künstliche Nachahmung dieses Processes noch nicht entfernt in Aussicht steht, so braucht auch hier von der Darstellung der Stärke nicht weiter die Rede zu sein. Die zur Isolirung der fertig gebildeten Stärke aus den Geweben angewandten Methoden gehören in das Gebiet der Technik.

Die Stärke bildet solide mehr oder weniger rundliche Körner, welche eine concentrische Schichtung zuweilen ohne Weiteres, in anderen Fällen erst nach einer gewissen Vorbereitung erkennen lassen. Diese Schichtung kommt durch Wasser zu Stande, welches sich nicht gleichmässig in allen Theilen des Korns zwischen die Stärkemolecüle einlagert. Die dichteren bläulichweiss erscheinenden Schichten sind die wasserärmsten, die weniger dichten röthlichen, die wasserreicheren. Bringt man Stärkekörner in wasserentziehende Mittel, wie absoluten Alkohol, so verschwindet die Schichtung, indem die minder dichten Stellen durch Wasserverlust den dichteren ähnlich werden. Eine Ausnahme von der gewöhnlichen Form bilden die schon erwähnten Stärkekörner der Euphorbiaceen, welche stab-, biscuit- oder schenkelknochenförmig sind, und auch bei Anwendung sehr starker Vergrösserungen keine Andeutung einer Schichtung oder anderweitigen Structur zeigen. Um die Schichtung in Fällen sichtbar zu machen, wo sie nicht ohne weitere Vorbereitung hervortritt, bedient man sich verdünnter Säuren oder Alkalien. In diesen quellen die Körper stärker auf, als in reinem Wasser, wodurch die Schichtung deutlicher hervortritt. Weiss und Wiesner[1] empfehlen zu diesem Zweck namentlich eine Chromsäurelösung, welche eine Schichtung auch in solchen Fällen noch sichtbar macht, wo sie ohne Behandlung mit dem Reagens sich der Beobachtung entzieht, wie z. B. bei *Euphorbia Cyparissias,* bei Weizenstärke u. s. w.

Die Grösse der Stärkekörner variirt sehr nach ihrer Abstammung. Die Kartoffelstärkekörner sind bis zu 0,14 — 0,185 Millim. Durchmesser gemessen worden. Der Durchmesser der Körner aus Runkelrübensamen beträgt dagegen nur 0,004, der der Stärkekörner des Samens von *Chenopodium quinoa* nur 0,002 Millim. Das spec. Gewicht mehrerer Stärkearten ist von F. A. Flueckiger[2] bestimmt. Es beträgt bei 17—18° für Stärke aus *Maranta arundinacea* lufttrocken 1,50, bei 100° getrocknet 1,5684, für Kartoffelstärke lufttrocken 1,5029, bei 100° getrocknet 1,633.

Die Stärkekörner besitzen die Fähigkeit, Licht, welches in sie eintritt, in zwei rechtwinklig auf einander polarisirte und sich mit ungleicher Geschwindigkeit fortbewegende Strahlen zu zerlegen, verhalten sich also in dieser Beziehung ganz wie die sog. doppeltbrechenden Krystalle. Lässt man daher in Stärkekörner polarisirtes Licht eintreten und bringt man die austretenden Strahlen in eine Schwingungsebene zurück, so lassen sich Erscheinungen am Stärkekorn beobachten, die denen, welche die

[1] Weiss u. Wiesner, *Bot. Zeitg.* 1866 S. 97.
[2] Flueckiger, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 5. Bd. S. 302.

doppeltbrechenden Krystalle unter gleichen Umständen darbieten, ganz ähnlich sind. Ganz junge Stärkekörner sind einfach brechend, sie erlangen die Eigenschaft der Doppelbrechung erst durch weiteres Wachsthum. Die Fähigkeit eines Körpers, Licht doppelt zu brechen, ist eine Folge der Ungleichheit der Aetherdichtigkeit in verschiedenen Richtungen. Diese Ungleichheit wird bedingt durch eine besondere Anordnung der ponderablen Molecüle, die, wie in den doppeltbrechenden Krystallen, entweder die naturgemässe ist, oder durch äusseren Druck oder Erwärmung künstlich hervorgerufen werden kann. Im letzteren Fall verschwindet natürlich die Doppelbrechung, sobald die Molecüle durch Aufhören der die ungleichmässige Spannung bewirkenden Ursachen in ihre natürliche Gleichgewichtslage zurückkehren. Man kann Glas durch einen geringen Druck doppeltbrechend machen, die Doppelbrechung verschwindet aber, sobald der Druck aufhört. Wendet man diese Gesichtspunkte zur Prüfung des optischen Verhaltens der Stärkekörner an, so ergiebt sich, dass diese ihre doppeltbrechenden Eigenschaften nicht etwa eigenthümlichen, in dem ganzen Korn herrschenden Spannungsverhältnissen zu verdanken haben. Man kann Stärkekörner quetschen, die in ihnen herrschenden Spannungsverhältnisse bedeutenden Veränderungen aussetzen, ohne dass ihr optisches Verhalten eine Veränderung erlitte. Es bleibt demnach nur die erste Annahme übrig, die Annahme einer besonderen Beschaffenheit der Stärkemolecüle, die derjenigen der Molecüle doppeltbrechender Krystalle analog sein muss.[1]

Die Stärke ist sehr hygroskopisch. Lässt man bei 100° getrocknetes Stärkemehl an feuchter Luft liegen, so zieht es sehr schnell Feuchtigkeit an. Hierbei zeigen die verschiedenen Stärkearten ungleiches Bestreben Wasser anzuziehen. Es geht dies aus der folgenden Zusammenstellung nach W. Nossian[2] hervor, in welcher die Zahlen den Wassergehalt der Stärkemehlart in Procenten angeben, welchen dieselbe bei mehrtägigem Aufenthalt bei 17—20° in einer Atmosphäre von 73 oder 100 p. C. Feuchtigkeit aufgenommen hat.

	73 p. C. Feuchtigkeit	100 p. C. Feuchtigkeit
Weizenstärke	6,94 p. C.	18,92 p. C.
Roggenstärke	10,01 „	19,36 „
Kartoffelstärke	10,33 „	20,92 „
Maisstärke	10,53 „	19,55 „
Buchweizenstärke	10,85 „	20,02 „

[1] Auf das Verhalten der Stärke, sowie anderer pflanzlicher organisirter Stoffe zum polarisirten Licht und die sich daraus ergebenden Folgerungen braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da dieser Gegenstand in den allgemein verbreiteten Lehrbüchern von Sachs, *Experimental-Physiologie* S. 398 u. f., von Hofmeister, *Pflanzenzelle* S. 389, und von Naegeli u. Schwendener, *Mikroskop* S. 292 u. f. ausführliche Erörterung gefunden hat. Das polarisirte Licht wurde, abgesehen von vereinzelten früheren Beobachtungen, zum Studium pflanzlicher Organisation zuerst von K. v. Erlach (Mueller's *Archiv* 1847 S. 313), Ehrenberg (*Monatsber. d. Berl. Akad.* 1849 S. 515) und von Schacht (*Die Pflanzenzelle u. ihre Lebenserscheinungen*, Berlin 1855, S. 429) systematisch angewandt. Es folgt dann H. v. Mohl (*Bot. Zeitg.* 1858 S. 1) und namentlich C. Naegeli (*Sitzungsber. d. Münchner Akad.* 1862 S. 290).

[2] Nossian, *Journ. f. prakt. Chemie* 83. Bd. S. 41.

Reisstärke	10,89 p. C.	19,84 p. C.
Eichelstärke	11,96 „	22,98 „

Somit ist unter den genannten Stärkearten die Weizenstärke die am wenigsten und die Eichelstärke die am meisten hygroskopische Art. Durchschnittlich nimmt ferner, wie ebenfalls aus den vorstehenden Zahlen hervorgeht, getrocknetes Stärkemehl an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft etwa 20 p. C. Wasser auf, wodurch es eine durch die Formel $C_6H_{10}O_5,2H_2O$ ausdrückbare Zusammensetzung erlangt, die 18,18 p. C. Wasser fordert. An nicht vollständig gesättigter Luft beträgt die Wasseraufnahme etwa 10 p. C., was einem Hydrat $C_6H_{10}O_5,H_2O$ entsprechen würde. Auf denselben Feuchtigkeitsgrad soll man auch eine mit Wasser ausgesättigte Stärke reduciren können, wenn man sie im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Ob man indess berechtigt ist, das aufgenommene Wasser in chemischer Verbindung zu formuliren, ist zweifelhaft. Bringt man lufttrockene Stärke mit Wasser von gleicher Temperatur zusammen, so findet allerdings eine Erwärmung um 2—3° statt, und man könnte dies für ein Zeichen stattfindender chemischer Verbindung annehmen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass überhaupt eine Temperaturerhöhung eintritt, wenn feste poröse Körper in eine Flüssigkeit eingetaucht werden, auch dann, wenn an eine chemische Thätigkeit nicht zu denken ist, z. B. wenn rein ausgewaschener Flusssand mit Wasser in Berührung kommt.[1]

VERHALTEN DER STÄRKE ZU LÖSUNGSMITTELN.

§ 17.

Erwärmt man Stärke mit Wasser, so beginnen von einer gewissen Temperatur an die Körner aufzuquellen, und die äusseren dichteren Schichten platzen, bei steigender Temperatur tritt aus dem Inneren des Korns allmählich mehr Substanz aus und vertheilt sich in der Flüssigkeit; bei noch höherer Temperatur quellen auch die zersprengten Hüllschichten auf, und es entsteht schliesslich eine je nach dem Verhältniss des Wassers zur Stärke dickere oder dünnere aufgequollene Masse, der sogenannte Kleister, welche jede Spur der ursprünglichen Organisation des Stärkekorns verloren hat. Die Temperaturen, bei welchen diese Quellung beginnt und sich vollendet, sind für Stärke verschiedener Abstammung nicht ganz gleich. Im Allgemeinen beginnt das Aufquellen bei etwa 50° und ist bei 60—70° vollendet, d. h. die Masse ist vollkommen verkleistert, doch kommen auch Ausnahmen vor. Nach Ed. Lippmann[2] beginnt Gerstenstärke schon bei 37,5° mit Wasser deutlich aufzuquellen und ist bei 62,5° verkleistert, während Eichelstärke zum deutlichen Aufquellen eine Temperatur von 57,5° und zum vollständigen Verkleistern von 87,5° erforderlich macht. Beim Austrocknen wird der

[1] Vgl. Jungk, Poggendorff's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 125. Bd. S. 292.
[2] Lippmann, *Journ. f. prakt. Chemie* 83. Bd. S. 51.

Kleister hornartig und quillt beim Erwärmen unter erneutem Wasserzusatz nicht wieder auf. Ebenso verhält er sich beim Gefrieren. Der gefrorene und wieder aufgethaute Kleister erscheint nach dem Auspressen und Trocknen als eine schwammartige, sehr weisse lockere Masse, welche zwar beim Kochen etwas aufquillt, aber ohne eine zusammenhängende Kleistermasse zu bilden.

Die Beantwortung der Frage, ob beim Erhitzen der Stärke mit Wasser etwas in Lösung gehe, hängt davon ab, wie man den Begriff der Lösung definirt. Nennt man einen Körper gelöst, sobald seine Theilchen zwischen denen des Mittels so vollkommen verschwunden sind, dass sie nicht mehr mit dem Auge entdeckt, oder beim Filtriren von dem Filter nicht mehr zurückgehalten werden können, so muss man sagen, dass durch heisses Wasser ein Theil der Stärke, richtiger der Granulose, in Lösung gehe, denn eine durch Kochen von Stärke mit Wasser bereitete Flüssigkeit giebt beim Filtriren ein vollkommen klares Filtrat, welches auch unter dem Mikroskop keine suspendirten Theilchen erkennen lässt, trotzdem aber Stärke enthält, wie die Jodreaction lehrt. Betrachtet man dagegen als wesentliches Merkmal einer Lösung die Diffusionsfähigkeit einer gelösten Substanz durch unverletzte thierische oder pflanzliche Membranen, so kann von einer Lösung der Stärke in diesem Sinne keine Rede sein, weil die sog. gelöste Stärke nicht diffusionsfähig ist. Es ist jedenfalls richtiger, den Begriff der Lösung mit Hülfe des letztgenannten Kennzeichens zu definiren, und es geschieht daher nur der Kürze wegen, wenn im Folgenden von gelöster Stärke oder Stärkelösung gesprochen wird, worunter nur eine scheinbare Lösung, d. h. die feine nicht diosmirende Vertheilung der Stärke zwischen den Wassertheilchen gemeint ist.

Auch in kaltem Wasser findet eine geringe Lösung der Granulose statt, sobald man die Stärkekörner durch längeres Reiben für sich oder mit Wasser möglichst zerstört hat. Unverletzte Stärkekörner geben an Wasser nichts ab. Dieses Zerreiben hat nun entweder den Zweck, durch Zerstörung der äusseren dichten Schichten die inneren weniger dichten und quellungsfähigen blosszulegen, gerade, wie auch beim Verkleistern durch höhere Temperatur zunächst die ersteren nur gesprengt werden, oder es wirkt, wie von W. Knop[1] vermuthungsweise ausgesprochen worden ist, die durch längeres Reiben, durch Umsatz der mechanischen Kräfte in Wärme, stattfindende Temperaturerhöhung mit, d. h. es findet eine Verkleisterung durch Wärme statt, nur dass diese durch mechanische Vorgänge in diesem Fall zugeführt wird. W. Naegeli[2] hat indess bewiesen, dass es nur auf die Blosslegung der inneren Schicht des Stärkekorns ankommt, um einen Theil der Granulose in kaltem Wasser löslich zu machen. Um dies ohne jedwede stärkeren mechanischen Kräfte zu erreichen, liess Naegeli dicke Gummilösung, zu welcher Stärkekörner gemischt worden waren, eintrocknen und stellte aus der trocknen Masse dünne Schnitte her. Auf diese Art erhielt er Durchschnitte von Stärke-

[1] Knop, *Chem. Central-Bl.* 1860 S. 367.
[2] Naegeli, *Stärkegruppe* S. 24.

körnern von verschiedener Dicke, sowohl Endabschnitte als auch mittlere, von denen auf jeder Seite etwas abgetrennt war. Als diese Schnitte mit Wasser und einigen Jodkrystallen auf den Objectträger gebracht wurden, färbten sie sich natürlich sofort blau, beim Eintrocknen der Lösung lagen aber auch jedesmal rings um den Schnitt viele kleine blaue Körnchen, gerade so, wie wenn man eine ganz klare durch Kochen erhaltene Kleisterlösung eintrocknen lässt. Es war also etwas Stärke in Lösung gegangen, und zwar ohne dass bedeutende mechanische Kräfte in Wirksamkeit getreten wären. Die Granulose ist also in kaltem Wasser löslich, und durch fortgesetzte Behandlung damit kann man, wie es scheint, ziemlich bedeutende Mengen davon in Lösung bringen. Berzelius[1] brachte durch langes Reiben feinzertheilte lufttrockene Stärke in kleinen Antheilen in ihr 100faches Gewicht kaltes Wasser, wobei sich $^1/_9$ vom Gewicht der Stärke auflöste. Bei Anwendung von mehr kaltem Wasser löst sich nach demselben noch mehr von der Stärke auf und sie lässt sich damit soweit auswaschen, dass nur die Hüllen übrig bleiben. Auch dieser Versuch zeigt, wie Berzelius bemerkt, dass die Unlöslichkeit der Stärkekörner in kaltem Wasser nur von den äusseren dichteren Schichten abhängig ist.

Die Lösung der Granulose in Wasser lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahls sehr stark nach rechts ab. W. Naegeli fand das Rotationsvermögen einer nur kurze Zeit gekochten Stärkelösung $= + 198^0$ für weisses Licht. Sie wird durch Jod rein blau gefärbt (vgl. § 18). Durch verschiedene Zusätze wird sie niedergeschlagen. In den meisten Fällen mag hierbei eine Verbindung der Stärke mit dem zugefügten Reagens eintreten, weshalb bei den Verbindungen der Stärke nochmals darauf zurückzukommen ist (vgl. § 19). Hier mögen nur diejenigen Mittel erwähnt sein, von denen bekannt ist, dass sie Stärkelösung fällen, ohne in dem Niederschlag chemisch gebunden enthalten zu sein. Diese sind Alkohol, welcher eine Stärkelösung in um so kleineren Flocken fällt, je länger man gekocht hat, und Gerbsäure. Aus dem Gerbsäureniederschlag lässt sich durch Alkohol die Gerbsäure so vollständig auswaschen, dass er nicht mehr auf Eisensalze reagirt, wonach der Rückstand aus reiner Stärke besteht.[2] Dampft man eine Stärkelösung ein, so erhält man als Rückstand eine hornartige Masse, die sich nur schwierig und unvollkommen wieder in Wasser löst. Eine Stärkelösung ist ferner vollkommen haltbar, die darin befindliche Granulose ändert sich nicht, sobald man sie so bereitet und aufbewahrt, dass alle organischen Keime ausgeschlossen sind. Erhitzt man Stärke im zugeschmolzenen Rohr, so findet keine Umwandlung statt, auch dann nicht, wenn man nach dem Erhitzen wohl Luft, nicht aber Keime zutreten lässt, was durch Filtriren der Luft erreicht wird. Man kann monatelang filtrirte Luft hindurchleiten, ohne dass eine Veränderung sich bemerkbar macht. Auf derselben Ursache beruht es, dass man eine Stärkelösung durch Gifte, z. B. durch Kochsalz, sehr lange haltbar machen kann.

Ausser in Wasser quillt oder löst sich die Granulose noch in vielen anderen Mitteln. Solche, die dies leicht und vollständig bewirken, bieten

[1] Berzelius, *Jahresbericht f. Chemie* 1831 10. Bd. S. 201.
[2] Vgl. Kalinowsky, *Journ. f. prakt. Chemie* 35. Bd. S. 201.

daher ein Mittel dar, um die Stärkecellulose zu isoliren. Viele dieser Mittel lösen die Granulose auf und bewirken dann eine schnell eintretende chemische Veränderung, was man an dem Verhalten der gelösten Substanz zu Jod und zu dem polarisirten Licht leicht erkennen kann. Bei anderen derselben ist die weitere Wirkung unbekannt. Die Mittel, um Granulose zu lösen, sind gewisse Salze und verdünnte Säuren. In einer gesättigten Lösung von Brom- oder Jodkalium quillt nach PAYEN[1] Stärke zu einer kleisterartigen Masse von dem 25—30fachen Volumen auf, die sich in Wasser unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge von Membranen (Stärkecellulose) löst. Verdünntere Lösungen dieser Salze wirken schwächer, und eine solche, die auf ein Volumen der gesättigten Lösung 3,5 Vol. Wasser enthält, überhaupt nicht mehr. Die Reaction ist so glatt, dass sie PAYEN zur Erkennung der Stärke und zu ihrer Abscheidung für geeignet hält. Chlorkalium und Chlornatrium zeigen diese quellende Wirkung nicht (vgl. § 23). Auch in concentrirter Chlorcalciumlösung und in Chlorzink quillt oder löst sich die Stärke.[2] In allen diesen Fällen sind indess die Eigenschaften der gelösten Substanz nicht näher untersucht worden. Man weiss daher nicht, wie weit man die angegebenen Mittel nur als Lösungsmittel anzusehen hat, oder wie weit sie gleichzeitig verändernd auf die Stärke wirken. Wenn die gelöste Substanz noch durch Jod gefärbt wird, so ist dies natürlich schlechthin noch kein Beweis für die Existenz unveränderter Stärke (vgl. Dextrine).

Durch verdünnte Säuren geht die Granulose ebenfalls in Lösung. Nimmt man an, dass das, was aus Stärkekörnern durch das indifferente Wasser gelöst wird, als unveränderte Stärke zu betrachten ist, so besteht auch die Anfangswirkung der Säuren einfach in einer Lösung der Granulose, und erst später finden Veränderungen statt, welche die gelöste Substanz in die Körper der Dextringruppe überführen. Am schwächsten verändernd wirkt Essigsäure, mit welcher Stärke mehrere Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt werden kann, ohne dass man nach Polarisationsvermögen und Jodreaction eine Veränderung der gelösten Granulose anzunehmen hätte. Eine solche 4 Stunden auf 100° erhitzte Lösung zeigte nach A. BÉCHAMP[3] noch eine Drehung der Polarisationsebene von + 207,5° für den gelben Strahl und rein blaue Jodreaction, nach 12stündigem Erhitzen auf 100° war die letztere immer noch blau mit einem Stich ins Violet und das moleculare Rotationsvermögen 206,32°. Erst bei noch stärkerem Erhitzen trat eine entschiedene Aenderung der Jodreaction und ein starkes Sinken des Rotationsvermögens ein. Schneller als durch Essigsäure geht die Umwandlung der Stärke durch Schwefelsäure vor sich, und alle die Producte, die man durch Einwirkung dieser Säure auf Stärke erhalten und als lösliche Stärke beschrieben hat, sind wohl besser in die Dextringruppe zu stellen.

---

[1] PAYEN, *Compt. rend.* 61. Bd. S. 512.

[2] Ueber das Verhalten von Stärke zu Chlorzink und Chlorcalcium vgl. BÉCHAMP, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 100. Bd. S. 364; MOHR, *ibid.* 115. Bd. S. 211; FLUECKIGER, *Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm.* 10. Bd. S. 40.

[3] BÉCHAMP, *Journ. f. prakt. Chemie* 69. Bd. S. 548.

Es gilt dies auch von dem neuesten Product von T. MUSCULUS[1], welches, durch vorsichtige Behandlung von Stärke mit Schwefelsäure erhalten, kleine in kaltem Wasser unlösliche, in heissem Wasser lösliche Körner darstellt, die sich mit Jod blau, violet bis roth färben. In diesen beiden Eigenschaften gleicht diese Subtanz den sog. Amylodextrinen W. NAEGELI's, wenngleich andererseits MUSCULUS ein viel stärkeres Drehungsvermögen, als diesen zukommt, beobachtet haben will (dasselbe soll viermal so stark als das des Traubenzuckers, also etwa 220°, sein).

Auf einem ganz anderen Weg endlich hat noch BÉCHAMP[2] ein in Wasser leicht lösliches Product erhalten, welches nach seinen Eigenschaften der natürlichen Granulose noch sehr nahe steht. Es lässt sich darstellen durch Reduction der später zu erwähnenden salpetersauren Stärke (vgl. § 19). Bringt man nämlich diese Verbindung mit völlig neutralem Eisenchlorür zusammen, so regenerirt sich nach der Gleichung $C_6H_6O_3.2NHO_3 + 6FeCl_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2Fe_2Cl_6 + 2NO + C_6H_{10}O_5$ Stärke. Um diese zu isoliren, kühlt man ab, nachdem das Aufhören der Stickoxydentwickelung die Vollendung der Reaction anzeigt, filtirt, schlägt mit Weingeist nieder und lässt 24 Stunden stehen. Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Stärke und Eisenoxydhydrat. Man wäscht mit Weingeist aus, um das Eisenchlorür zu entfernen, behandelt mit Wasser, filtrirt und setzt zu dem Filtrat Barytwasser im Ueberschuss, wodurch sich eine unlösliche Barytverbindung bildet. Diese wird dann nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Kohlensäure zersetzt, wobei die Stärke gelöst bleibt. Aus dem Filtrat lässt sie sich durch starken Alkohol niederschlagen. Das auf diese Weise gewonnene Product bildet ein weisses Pulver, unter dem Mikroskop aus sehr kleinen Körnchen bestehend, die in Wasser löslich sind. Die Lösung färbt sich mit Jod blau und dreht die Ebene des gelben Strahls um 211,75° nach rechts.

In Kupferoxyd-Ammoniak, dem Lösungsmittel der Cellulose, ist die Stärke nach C. CRAMER[3] unlöslich. Sie quillt sehr stark darin auf, und die aufgequollenen Körner erscheinen intensiver blau, als die umgebende Flüssigkeit (vgl. § 19), giesst man aber das überschüssige Reagens von der abgesetzten Stärke ab, so fällt Salzsäure keine Spur von Stärke. Wie das Lösungsvermögen für Cellulose, so ist indessen auch das Vermögen des Kupferoxyd-Ammoniaks, Stärke aufquellen zu machen, begrenzt. Wird das Reagens mit einer gewissen Menge Stärke zusammengebracht, so quillt diese zwar auf, aber jeder weitere Zusatz von Stärke bleibt unverändert.

In der Pflanze ist gelöste Stärke noch nicht beobachtet. In den Epidermiszellen von *Gagea lutea* und verschiedener Ornithogalum-Arten ist eine mit Jod sich violet färbende Flüssigkeit enthalten, welche indess nicht Stärke sein kann[4] (vgl. § 18).

---

[1] MUSCULUS, *Compt. rend.* 78. Bd. S. 1413, vgl. auch *Bot. Zeitg.* 1874 S. 461.
[2] BÉCHAMP, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 64. Bd. S. 311.
[3] CRAMER, *Chem. Central-Bl.* 1858 S. 57.
[4] SCHENK, *Bot. Zeitg.* 1857, S. 497, 555; SANIO, *ibid.* 420.

VERHALTEN DER STÄRKE ZU JOD.

§ 18.

Eine der wichtigsten Reactionen des Amylums ist die schon mehrfach erwähnte Blaufärbung, welche es in Berührung mit Jod zeigt.[1] Diese Reaction wurde 1814 von COLIN und GAULTIER DE CLAUBRY entdeckt. Das Eintreten der Blaufärbung ist an die Gegenwart von Wasser geknüpft. Von Wasser durchdrungene Stärke wird durch Jod sofort gebläut, mag dieses in wässriger, alkoholischer oder Jodkaliumlösung zugesetzt werden. Lufttrockene Stärkekörner färben sich dagegen in Joddampf nur oberflächlich gelb oder braun, in Jodlösungen in absolutem Alkohol, Aether und Oelen fast gar nicht. Eine fernere Bedingung ist eine niedrige Temperatur und die Abwesenheit von Stoffen, welche chemisch auf das Jod einwirken können.

Je niedriger die Temperatur ist, um so empfindlicher ist die Jodstärkereaction. Eine Jodkaliumlösung, welche $^1/_{528000}$ Jod als Jodkalium enthält, wird nach R. FRESENIUS[2], mit etwas dünnem Stärkekleister versetzt, bei 0° durch Zusatz von etwas Untersalpetersäure schwach, aber noch ganz deutlich blau gefärbt, bei 13, 20 und 30° nicht mehr. Bei 13° erhält man erst eine schwache, aber deutliche Blaufärbung mit einer Jodlösung von $^1/_{300000}$, bei 20° mit $^1/_{198000}$, bei 30° mit einer von $^1/_{99000}$ Jodgehalt. Bei 0° bleibt eine Jodkaliumstärkelösung von $^1/_{792000}$ Jodgehalt mit Untersalpetersäure farblos. Diese Erscheinungen erklären die allbekannte Thatsache der Entfärbung der Jodstärke durch höhere Temperatur (vgl. unten).

Dass man bei Gegenwart von Stoffen wie arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Kali etc., welche das Jod sofort in andere Verbindungen überführen, keine Stärkereaction hervorrufen kann, ist selbstverständlich, aber auch andere Substanzen beeinflussen die Reaction bis zu einem gewissen Grade. Unter diesen sind namentlich zwei beachtenswerth, weil sie bei der Jodstärkereaction häufig als Lösungsmittel des Jod angewandt werden: Jodwasserstoffsäure und Jodkalium. Beide, und mit ihnen wohl alle Jodverbindungen, verändern nach

---

[1] Ausser der Stärke und den ihr nahestehenden Kohlehydraten ist nur noch eine organische Substanz bekannt, welche mit Jod ähnliche Erscheinungen zeigt. Es ist dies das Narceïn, welches im festen Zustand durch Jod blau gefärbt wird. Alles was die Narceïnkrystalle löst, hebt indess die Färbung auf. (STEIN, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 9. Bd. S. 390). Nach DAMOUR (*Compt. rend.* 43. Bd. S. 976) färbt sich auch ein den genannten ganz fern stehender Körper mit Jod. Das basisch essigsaure Lanthanoxyd, in der Kälte aus verdünnter essigsaurer Lösung des Lanthanoxyds mit Ammoniak gefällt, bildet halb durchsichtige Flocken. Wirft man auf das ausgewaschene Salz ein Körnchen Jod, so bringt dasselbe einen blauen Fleck hervor, der vom Berührungspunkt aus die ganze Masse durchdringt. Hat man das Lanthansalz durch unvollständiges Austrocknen in den teigigen Zustand versetzt und vertheilt es in Wasser, so nimmt dieses eine indigblaue Färbung an, wenn man Jod dazusetzt. Längeres Kochen entfärbt diese Flüssigkeit, ebenso Säurezusatz. Das Lanthan muss, wenn dieser Versuch gelingen soll, frei sein von Cer.

[2] FRESENIUS, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 102. Bd. S. 184.

W. NAEGELI[1] die Farbe der durch Jod gefärbten Stärke, ebenso wie ihrer Verwandten, gegen Roth und Gelb hin. Ist also die Farbe einer Flüssigkeit mit reinem Jod blau, so wird sie durch Jodverbindungen violet oder roth, je nach der Menge der letzteren. Ist die Farbe schon mit reinem Jod violet, so wird sie schon mit einer kleinen Menge von Jodverbindung roth u. s. w. Die Kartoffelstärkekörner färben sich mit reinem Jod ziemlich rein blau, fügt man Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium hinzu, so nehmen sie eine violetrothe, selbst braungelbe Farbe an. Giebt man zu schwach blau gefärbtem Jodstärkekleister farblose Jodkaliumlösung in beträchtlichem Ueberschuss, so wird er nach und nach violet und roth, auf Zusatz von frischem Jod dagegen wieder violet und blau. Aehnlich wie Jodkalium wirkt auch Jodwasserstoffsäure. Lässt man Stärkekleister, der durch Jod in Jodwasserstoffsäure blau gefärbt ist, eintrocknen, so erhält man ein roth oder braun gefärbtes Präparat, ohne irgend welche Spur von Blau, weil die Jodwasserstoffsäure concentrirter geworden ist, während Jod im Gegentheil sich verflüchtigt hat. Fügt man Wasser zu, so wird das Präparat wieder blau, da sich Jodwasserstoffsäure von der gefällten Stärke weg in das Wasser verbreitet. Leichter, als bei Kartoffelstärke, gelingt die Veränderung der Farbe bei Weizenstärke. Hier bewirkt schon eine kleine Menge von Jodkaliumlösung in dem blau gefärbten Kleister eine violete und rothe Färbung, ebenso ein geringer Zusatz von Jodwasserstoffsäure.

Man könnte nun vermuthen, dass die Farbenveränderungen durch die genannten Jodverbindungen davon herrühren, dass wegen der grossen Verwandtschaft derselben zu freiem Jod jetzt mehr von diesem in Lösung bleibe, als mit blossem Wasser, und daher den Farbenton modificire. Diese Vermuthung ist nach W. NAEGELI jedenfalls unrichtig, denn eine Lösung von Jod in Jodkalium wird durch Kartoffelstärkemehl nahezu entfärbt, und die geringe in Lösung bleibende Jodmenge könnte sich mit dem Blau der reinen Jodstärke nicht zu Violet, sondern sie müssten sich zu Grün zusammensetzen.

Auch andere Metallsalze modificiren die Jodstärkereaction. Eine mit Kalialaun stark versetzte Stärkelösung zeigt auf Jodzusatz ein langsameres Eintreten der Farbenreaction und zwar mit violeterem Ton, als eine sonst gleiche Lösung ohne Zusatz des Kalisalzes, und ganz ähnliche Beobachtungen lassen sich machen mit Lösungen der schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia u. a.[2] Es ist möglich, dass die Wirkung dieser Salze auf die Jodstärkereaction ebenfalls zum Theil wenigstens auf der durch sie veranlassten Bildung von Jodmetallen beruht, doch kann der von ihnen geübte Einfluss ebensowohl etwas in ihrer eigenen Natur Begründetes sein. Eine Erklärung des Einflusses von Metallsalzen auf die Jodstärkereaction ist nicht bekannt.

Die blaue Färbung des Stärkemehls durch Jod unterbleibt ferner oder ist weniger rein bei Gegenwart von Gerbsäure, Gallussäure, Brenzgallussäure, Harn, Milch, Malzauszug, Bierhefe u. a. Die Wirkung dieser

[1] NAEGELI, *Stärkegruppe* S. 55.

[2] Vgl. GOPPELSROEDER, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 119 Bd. S. 57.

Substanzen kann auf der Entstehung von Jodwasserstoffsäure beruhen, die bei der Gerbsäure in Berührung mit Jod von V. GRIESMAYER wirklich beobachtet worden ist.[1] Die Mittel, welche man angegeben hat, um trotz der Gegenwart solcher Substanzen die Jodstärkereaction hervorzurufen, laufen ebenfalls sämmtlich darauf hinaus, eine reichliche Jodwasserstoffbildung zu verhindern. Nach O. L. ERDMANN[2] ist zur Nachweisung des Jods im Harn nur ein etwas grösserer Zusatz von rauchender Salpetersäure nothwendig, um die Färbung der Stärke hervorzubringen, als bei einer Lösung von Jodkalium in Wasser von gleichem Jodgehalt, und in Malzauszug, der auf Zusatz einiger Tropfen Jodlösung sich roth färbt, nach einiger Zeit sich aber wieder entfärbt, tritt beim Hinzufügen von etwas Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natron nach W. NAEGELI die Färbung sofort wieder ein. Es giebt jedoch auch andere Substanzen, die nur vermöge ihres grossen Lösungsvermögens für Jod, ohne Bildung von Jodwasserstoffsäure, die Reaction auf Stärke verhindern. HLASIWETZ[3] hat die Beobachtung gemacht, dass wässrige Lösungen von Resorcin, Orcin und Phloroglucin beträchtliche Mengen von Jod lösen, ohne sich zu färben. Unmittelbar um das eingetragene Jod herum bildet sich eine gelbbraune Schicht, die beim Umrühren durch Entfärbung verschwindet. Man kann die Flüssigkeit kochen, ohne dass eine Spur von Joddampf weggeht, und erst wenn ihr Lösungsvermögen überschritten ist färbt sie sich gelb und giebt beim Erhitzen Joddampf aus. Die Lösungen reagiren fast vollkommen neutral, und es bildet sich keine oder nur Spuren von Jodwasserstoff. Ebensowenig ist aber eine andere Jodverbindung entstanden, denn selbst bei dem vorsichtigsten Eindampfen der Flüssigkeiten im Vacuum zersetzen sie sich, es krystallisirt allmählich die Substanz unverändert aus, Jod wird frei und beschlägt die Glocke. Trotzdem ruft aber Stärkekleister in einer derartigen mit Jod nicht übersättigten Flüssigkeit keine Farbenerscheinungen hervor, so dass man sie mit einer Jodlösung unter denselben Erscheinungen abtitriren kann, wie schweflige Säure mit Jod. Die lose Verbindung des Jods mit der organischen Substanz, die sich weder als chemische noch als Lösung bezeichnen lässt, verhindert hier den Eintritt der Färbung.

Wegen des störenden Einflusses vieler Substanzen auf die Jodstärkereaction ist es nicht gleichgültig, mit welchem Jodpräparat der Versuch angestellt wird, wenigstens wenn es sich dabei um Beobachtung feinerer Farbenerscheinungen handelt. Am meisten empfiehlt sich nach W. NAEGELI hierzu die Anwendung des Jods in fester Form, nachdem dasselbe ausgewaschen worden ist. Jodkrystalle enthalten an ihrer Oberfläche, nach längerer Aufbewahrung wenigstens, immer Jodwasserstoffsäure. Legt man einen solchen Krystall in Wasser, so bildet sich um denselben, unter dem Mikroskop gesehen, eine gelbe Lösung, die Jodwasserstoffsäure geht an das Wasser und mit ihr gelöstes Jod, sie verbreitet sich aber bald weiter und damit verschwindet auch der gelbe Ton. Es geht die Auf-

[1] GRIESMAYER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 160. Bd. S. 48.
[2] ERDMANN, *Journ. f. prakt. Chemie* 74. Bd. S. 355.
[3] HLASIWETZ, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 6. Bd. S. 447.

lösung des Jods jetzt äusserst langsam. Reines, festes Jod, das man mit Wasser anwendet, besitzt vor anderen jodhaltigen Flüssigkeiten den Vorzug, dass die Farbe des nicht an die Substanz gebundenen, also freien Jods keinen Einfluss auf die erhaltene Färbung ausüben kann, weil selbst die gesättigte wässrige Jodlösung kaum gefärbt aussieht.

Eine genauere Beobachtung zeigt nun, dass nicht nur an Stärkekörnern verschiedener Abstammung, sondern auch an verschiedenen Theilen eines und desselben Stärkekorns die Farbenerscheinung nicht nur mit verschiedener Geschwindigkeit, sondern auch mit etwas verschiedenem Farbenton eintritt. Der Farbenton, den Marantastärke oder Kartoffelstärke mit Jod annimmt, ist im Ganzen blauer, als der der Weizenstärke, welche nie eine rein blaue, sondern nur eine violete Färbung zeigt. Aber auch in den Stärkekörnern der Kartoffeln kommen Partien vor, welche sich nur violet färben. Besonders deutlich sieht man dies an gequollenen Körnern. Zuerst wird die weiche granulirte Masse rein blau, während die dichteren Theile oft noch ganz farblos sind. Erst nachher färben sich auch diese und dann zugleich mehr violet. Hierdurch sind nun, wie W. NAEGELI[1] meint, noch weitere Modificationen der Stärkesubstanz angedeutet, als die bisher unterschiedenen der Granulose und Stärkecellulose, welche letztere mit Jod sich gelb färbt (vgl. § 23). Die Kartoffelstärkekörner, welche sich mit Jod rein blau färben, enthalten hauptsächlich von der sich blau färbenden und der sich gelb färbenden. Letzteres, weil sie bei der Maceration mit Säuren oder Speichel mehr zurücklassen, als andere Stärkekörner. Die Weizenstärkekörner enthalten aus entsprechenden Gründen weniger von der gelben Modification (Cellulose), aber auch weniger von der blauen Modification, mehr dagegen von den Uebergangsmodificationen, welche sich der Reihe nach mit Jod violet, roth, rothgelb färben werden.

Eine dieser Modificationen glaubt E. BRUECKE[2] isolirt zu haben. Er nennt sie Erythroamylum oder Erythrogranulose. Sie bleibt zuletzt zurück bei der Umwandlung der Stärke beim Malzprocess. Die Stärke färbt sich während dieses Processes anfangs mit Jod blau, dann violet, purpurfarben und endlich roth, nachdem immer mehr und mehr von ihrer Substanz in Lösung gegangen ist. Dieser sich roth färbende Rest ist BRUECKE's Erythroamylum. Nach W. NAEGELI wird aber die von BRUECKE beobachtete Rothfärbung nicht bedingt durch eine besondere Stärkemodification, sondern dieselbe ist in diesem Fall nur eine Folge der bei der Reaction anwesenden reichlichen Mengen von Jodverbindungen, theils des Jodkaliums, dessen sich BRUECKE als Lösungsmittel des Jods bediente, theils der Jodwasserstoffsäure, die sich durch Einwirkung des Jods auf den Malzauszug bilden musste. NAEGELI erkennt also das Erythroamylum BRUECKE's als besondere durch Jod sich roth färbende Modification nicht an.

Die violet färbenden Modificationen der Granulose (und die sich gelb

---

[1] NAEGELI, *Stärkegruppe* S. 47; vgl. auch POHL, *Journ. f. pract. Chemie* 83. Bd. S. 35, über das Färbungsvermögen verschiedener Stärkearten.

[2] BRUECKE, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 65. Bd. III. Abth. S. 140.

färbende Stärkecellulose) gehen durch Kochen mit Wasser in die blaufärbende Modification über. Wenn man Weizenstärkekörner mit Wasser nur wenig erwärmt, so dass sie gerade aufquellen, so färbt sich dieser Kleister rothviolet. Kocht man etwas länger, so färbt sich bei Zusatz von Jod das in der Flüssigkeit Gelöste zuerst und zwar rein blau, die dichteren Theile erst nachher und violet. Das ganze Gemisch wird also zuerst blau, dann violet. Kocht man den Kleister noch länger, so sieht man fast nur die reine blaue Farbe, wie sie Kartoffelstärke zeigt. Lässt man ferner eine solche sich blaufärbende Lösung gefrieren, so scheiden sich daraus Trümmer der Stärkekörner ab, welche sich nicht mehr violet, wie die ursprünglichen Körner, sondern fast rein blau färben. Auch bei Kartoffelstärke wird durch Kochen mit Wasser die Farbe noch etwas reiner blau, als sie vorher gewesen war.

Die Färbung der Stärke durch Jod beruht nicht auf einer chemischen Verbindung beider Stoffe, sondern auf einer Einlagerung des Jods als solchen zwischen die Molecüle der Stärke. Ein wesentliches Merkmal der chemischen Verbindung, die Aenderung der Naturbeschaffenheit der in Verbindung getretenen Substanzen fehlt der Verbindung des Jods mit der Stärke, sie kann daher nicht als chemische gelten. Die Farben, welche das Jod in der Stärke erzeugen kann, sind Indigo, Violet, Orange und Gelb, also sämmtlich Farben, welche man am Jod im gelösten (Gelb, Orange), im gasförmigen Zustand (Violet) oder im festen Zustand kennt. Feinkörniges Jod besitzt nach C. NAEGELI grosse Aehnlichkeit mit dunkelblauem Jodstärkemehl, und kleine Jodkrystalle, die das Licht unter dem Mikroskop lebhaft reflectiren, erscheinen rein blau. NAEGELI glaubt daher, dass die Farbe des festen Jods dem Indigo der Jodstärke sehr nahe kommt. Man sieht also das Jod mit der ihm im freien Zustande zukommenden Farbe gewissermassen in der Jodstärke liegen, was mit dem Begriff der chemischen Verbindung unvereinbar ist. Will man einen Vergleich machen, so muss man sagen, die Jodstärke stellt eine Lösung von Jod in Stärke dar, die Molecüle des ersteren sind mit denen der letzteren in ähnlicher Weise vermischt, wie die eines gelösten Körpers mit Wasser.

Die Jodstärke ist verschiedentlich analysirt worden. Diese Analysen zeigen wenigstens, wie gross die Jodmenge sein kann, die unter günstigen Umständen von der Stärke aufgelöst wird. Man hat im Allgemeinen 3—7 p. C. Jod gefunden. L. LASSAIGNE[1] jedoch will eine Verbindung bestehend aus 41,8 p. C. Jod und 58,2 p. C. Stärke erhalten haben. Dieses Präparat wurde erhalten, indem man eine kalt (durch Zerreiben mit Wasser) bereitete und filtrirte Stärkelösung mit überschüssigem Jod versetzte und die indigblaue Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunstete, wobei die Jodstärke von der angegebenen Zusammensetzung in Gestalt schwarzer, halb aufgerollter Schuppen zurückblieb, die sich in Wasser mit blauer Farbe wieder lösten.

Die Jodstärke ist in Wasser in demselben Sinne löslich, wie die Stärke selbst. Eine klare Stärkelösung wird auf Zusatz einer reinen Jod-

[1] LASSAIGNE, *Jahresbericht f. Chemie* 1835 14. Bd. S. 286.

lösung nicht gefällt. Enthält aber die Lösung gleichzeitig Säuren oder Salze, die nicht chemisch auf Jod einwirken, so tritt sofort eine Fällung blauer Jodstärke ein.

Durch alle Mittel, welche das Jod lösen oder dasselbe in chemische Verbindung überführen, wird Jodstärke schliesslich entfärbt, wobei die Energie, mit welcher das Amylum das Jod auch dessen starken Lösungsmitteln gegenüber festhält, bemerkenswerth erscheint. Trockene Jodstärke, die mit wasserfreiem Alkohol übergossen wird, verändert ihre Farbe nicht. Ebenso kann man aus einer übersättigten Jodstärkelösung durch Alkohol einen blauen Niederschlag erzeugen, während in der Flüssigkeit das überschüssige Jod und noch geringe Mengen Jodstärke zurückbleiben, die durch Schütteln mit Aether schliesslich herausfallen.[1] Fortgesetzte Behandlung mit Alkohol entfärbt indess die Jodstärke vollständig. Kaltes Wasser ist ein schlechtes Lösungsmittel für Jod, und dem entsprechend erfordert auch die Entfärbung durch dieses grössere und schnell wechselnde Mengen. Beim Erhitzen mit Wasser wird dagegen die Jodstärke schnell entfärbt, die Färbung kehrt aber beim Erkalten zurück, wenn im Verhältniss zu dem vorhandenen Jod nicht allzu lange gekocht worden ist. Andernfalls bleibt die Flüssigkeit zuletzt auch beim Erkalten farblos, aber auch in diesem Fall ruft dann häufig Zusatz von Salpetersäure oder Chlor die blaue Färbung zurück. Die Entfärbung der wässrigen Jodstärke beim Erhitzen ist die Folge des nach der Temperatur verschiedenen Lösungsvermögens von Stärke und Wasser für Jod. Bei niederer Temperatur überwiegt das Absorptionsvermögen der Stärke, das Jod tritt daher an diese, mit steigender Temperatur wächst umgekehrt das Lösungsvermögen des Wassers für Jod, während das der Stärke sinkt, daher tritt nun das Jod an das Wasser über, um beim Erkalten, soweit es nicht mit den Wasserdämpfen fortgekocht worden ist, wieder der umgekehrten Anziehung zu folgen. Dass diese zuerst von J. Pohl[2] gegebene Erklärung der viel besprochenen Erscheinung die richtige ist, geht noch schlagend aus einem Versuch Schoenbein's[3] hervor. Mischt man gleiche Raumtheile gelbbraunen Jodwassers und stark verdünnten Kleisters, jede der beiden Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, so bleibt das Gemisch, wenn es nicht abgekühlt wird, bräunlich, zeigt also die Farbe des in Wasser gelösten Jods. Giesst man es in ein kaltes Gefäss, so bläut es sich, d. h. es nimmt die Farbe des in Stärke gelösten Jods an. Beim Erhitzen wird die Lösung wieder gelbbraun, beim Erkalten wieder blau. Man kann also den Weg, den das Jod je nach der Temperatur nimmt, mit den Augen verfolgen. Bei stundenlangem Erhitzen eines solchen Gemisches in verschlossenen Gefässen bei 100° verliert es die Eigenschaft, sich wieder von selbst beim Erkalten zu bläuen, bläut sich dagegen sofort wieder, wenn es mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und etwas salpetrigsaurem Kali versetzt wird. Diese Erscheinung hat gleichfalls zu mannichfachen Missdeutungen Veranlassung

[1] Vgl. Guichard, *Chem. Central-Bl.* 1863 S. 844.
[2] Pohl, *Journ. f. pract. Chemie* 83. Bd. S. 33.
[3] Schoenbein, *ibid.* 84. Bd. S. 385.

gegeben, indem man sie durch Entstehung einer sog. farblosen Jodstärke zu erklären versucht hat.[1] Eine so complicirte Annahme entspricht indess den Thatsachen nicht. Untersucht man nämlich die durch längeres Erhitzen der Jodstärke entstandene farblose Flüssigkeit, so stellt sich die Anwesenheit von Jodwasserstoff heraus. Sie reagirt sauer und giebt mit Chlorquecksilber einen deutlichen Niederschlag des Jodids. Wie also eigentlich zu erwarten war, hat sich durch das lange Erhitzen von Jod mit organischer Substanz etwas Jodwasserstoffsäure unter theilweiser Oxydation des organischen Körpers gebildet.

Aus demselben Grunde, wie durch Erhitzen der Jodstärke endlich eine vollkommene Entfärbung auch dann eintritt, wenn man jedes Entweichen des Jods verhindert, findet auch Entfärbung statt, wenn man feuchte Jodstärke einige Zeit der Luft aussetzt, oder wenn man durch eine Jodstärkelösung einen Strom von Luft, Wasserstoff etc. hindurchstreichen lässt. In allen diesen Fällen stellen oxydirende Körper, Ozon, Salpetersäure die Färbung wieder her, weil sie den unter allmählicher Oxydation der Stärke entstandenen Jodwasserstoff zu zersetzen vermögen. Endlich können auch verschiedene Metallsalze Entfärbung bewirken, sobald sie das Jod in Metallverbindung überführen können. Hierbei sind hier und da von dem Verhalten einer reinen Jodlösung etwas abweichende Beobachtungen gemacht worden und haben als Ausgangspunkt zu Betrachtungen über die Natur der Jodstärke gedient. Versetzt man z. B. eine Jodlösung in destillirtem Wasser und eine andere in stärkehaltigem Wasser mit salpetersaurem Silber, so wird jene augenblicklich gefällt, diese aber giebt anfänglich eine leichte Trübung, und erst nach einigen Stunden vermehrt sich der Niederschlag allmählich. Quecksilberoxydulsalze und Oxydsalze entfärben die Jodstärke. Erstere fällen dabei gelbes Jodür, während die Oxydsalze keinen Niederschlag geben.[2] Die Richtigkeit dieser und anderer Beobachtungen vorausgesetzt, hat man wohl in erster Linie an den störenden Einfluss zu denken, den die organischen Substanzen, namentlich auch die Kohlehydrate, bekanntlich auf manche Metallsalzreactionen ausüben.

Die Stärke hat unter allen Substanzen, welche durch Einlagerung mit Jod sich färben können, die grösste Verwandtschaft zum Jod. Es geht das daraus hervor, dass Stärke mit solchen Körpern (Dextrin, Eiweisssubstanzen) gemischt und mit Jod zusammengebracht sich zuerst färbt und erst später die Färbung jener eintritt, ebenso wie auch beim Entfärben zuerst das Jod aus jenen, später erst aus der Stärke austritt. Bringt man durch Hitze coagulirtes und mit Jod gelb gefärbtes Hühnereiweiss in ein mit Wasser und Stärke gefülltes Gefäss, so verlässt das Jod langsam das Eiweiss und färbt die Stärke. Dagegen vermag umgekehrt das coagulirte Eiweiss der Stärke kein Jod zu entziehen. Diese Verwandtschaftsverhältnisse lassen sich hier und da zur Entscheidung fraglicher Punkte benutzen. Wenn z. B. in der Epidermis von Ornithogalum die allmähliche Einwirkung von Jod zuerst die Stärkekörner der

[1] Vgl. GUICHARD, *loc. cit.*
[2] Vgl. PISANI, *Compt. rend.* 43. Bd. S. 1118.

Spaltöffnungszellen blau, dann das Plasma braungelb und zuletzt eine fragliche Substanz, die im Zellsaft gelöst ist, violet färbt, so folgt daraus, dass die letztere nicht Stärke sein kann.[1]

Unter den verschiedenen Modificationen der Stärke ist es wiederum die sich blau färbende Modification der Granulose, welche die stärkste Verwandtschaft zum Jod besitzt. Es geht dies ebenfalls aus der Art hervor, wie sich verschiedene Theile eines Stärkekorns färben. Die Blaufärbung erfolgt eher, als die Violetfärbung (vgl. S. 100).

In ähnlicher Weise wie das Jod kann sich auch Brom in die Stärke einlagern, wenn man Stärkelösung in Salzsäure mit wässrigem Brom fällt. Die Bromstärke ist ein pomeranzengelbes Pulver, das äusserst leicht schon unter Wasser Brom verliert.

VERBINDUNGEN DER STÄRKE.

§ 19.

Verbindungen der Stärke mit Metalloxyden erhält man durch Fällen dünnen Stärkekleisters mit löslichen Metalloxyden oder mit Salzen. So mit Kali- und Natronlauge, mit Kalk- und Barytwasser, mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung u. a. m. Mit Kupferoxyd erhält man nach PAYEN[2] eine unlösliche Verbindung, wenn man Stärke in wässrigem Kupferoxyd-Ammoniak aufquellen lässt, wodurch sich die intensive Blaufärbung der Amylumkörner in diesem Reagens erklärt (vgl. S. 96). Alle diese Metallverbindungen haben eine zweifelhafte Zusammensetzung und gestatten irgend welchen Einblick in die chemische Natur der Stärke nicht.

Man kennt auch mehrere Verbindungen mit Säuren. Durch Zusammenreiben von Stärke mit concentrirter Schwefelsäure erhält man mehr oder minder dunkelgefärbte Massen, die unter dem Namen Stärkemehlschwefelsäure beschrieben worden sind, aus denen aber irgend welche bestimmte Producte nicht haben isolirt werden können.

Mit Salpetersäure kann sich die Stärke in mehreren Verhältnissen verbinden. Diese Verbindungen wurden von H. BRACONNOT[3] entdeckt, der aber ihr Wesen, namentlich den Eintritt von Salpetersäure in das Molecül, nicht erkannte, sondern glaubte, die Stärke verwandle sich ohne Gewichtsveränderung in die neue Verbindung. Erst LIEBIG und Th. J. PELOUZE wiesen die Anwesenheit von Salpetersäure in diesen Producten nach. In neuerer Zeit sind sie namentlich von BÉCHAMP[4] untersucht worden. Derselbe kam zu dem Resultat, dass erstlich mehrere Verbindungen zwischen Salpetersäure und Stärke bestehen, und dass zweitens jede dieser Verbindungen in zwei verschiedenen Modificationen, einer löslichen und einer unlöslichen, vorkommen müsse.

---

[1] Vgl. NAEGELI u. SCHWENDENER, *Mikroskop* S. 516.
[2] PAYEN, *Compt. rend.* 48. Bd. S. 67.
[3] BRACONNOT, *Annales de Chim. et de Phys.* [2] 52. Bd. S. 290.
[4] BÉCHAMP, *ibid.* [3] 64. Bd. S. 311.

Die unlösliche einfach salpetersaure Stärke erhält man, indem man 1 Thl. lufttrockene Stärke mit 5—8 Thln. rauchender Salpetersäure zusammenreibt, bis sich eine halbflüssige, homogene, durchscheinende Masse gebildet hat. Dann fügt man 20—30 p. C. destillirten Wassers hinzu und fährt fort zu reiben. Es bildet sich ein käsiges, pulverisirbares Product, welches man mit Wasser wäscht und trocknet. Um es zu reinigen, löst man es in einem Gemenge von 10 Thln. Eisessigsäure und 1 Thl. des dritten Hydrats der Essigsäure. Man filtrirt und schlägt durch Wasser nieder. Die sorgfältig ausgewaschene Masse besitzt die Zusammensetzung $C_6H_8O_4.NHO_3$. Sie ist in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Ihr moleculares Drehungsvermögen, bestimmt in essigsaurer Lösung, ist + 156° für den gelben Strahl.

Die lösliche einfach salpetersaure Stärke oder isosalpetersaure Stärke erhält man, wenn Stärke mit einem grossen Ueberschuss (dem 10—12-fachen Gewicht) rauchender Salpetersäure behandelt wird. Es bildet sich eine gelbe klebrige Lösung, welche man mit Wasser niederschlägt. Die gefällte Masse wird durch Auflösen in Aetheralkohol von Verunreinigungen getrennt. Man filtrirt und lässt das Lösungsmittel freiwillig verdunsten. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist dieselbe, wie die der vorhergehenden. Sie löst sich jedoch in Aether, Alkohol, Aceton, Essigäther und Holzgeist. Ihr moleculares Drehungsvermögen ist gleichfalls + 156° für den gelben Strahl in essigsaurer und in alkohol-ätherischer Lösung.

Die zweifach salpetersaure Stärke besteht nach BÉCHAMP gleichfalls in zwei Modificationen. Die eine ist in Alkohol von 95 p. C., die andere in Aetheralkohol löslich. Beide entstehen gleichzeitig, wenn man auf 1 Thl. Stärke 12 Thle. rauchender Salpetersäure einwirken lässt, gerade so, wie man bei der Darstellung der einfach salpetersauren Stärke verfährt. Man filtrirt durch zerstossenes Glas und kühlt das Filtrat durch eine Kältemischung. Darauf setzt man 8 Thle. concentrirter Schwefelsäure schnell hinzu und erhält einen weichen, weissen, voluminösen Niederschlag, welchen man mit einer grossen Menge kalten Wassers wäscht und trocknet. Das Product besitzt die Zusammensetzung $C_6H_6O_3.2NHO_3$. Es ist weniger beständig, wie die einfach salpetersauren Verbindungen, denn während diese sich trocknen und beliebig lange aufbewahren lassen, beginnen die zweifach salpetersauren Verbindungen nach wenig Tagen sich freiwillig zu zersetzen. Das Rotationsvermögen der zweifach salpetersauren Stärke in essigsaurer, sowie in ätherischer Lösung ist + 131,5° für den gelben Strahl.

Aus allen diesen Verbindungen lässt sich die Salpetersäure durch geeignete Mittel wieder abscheiden. Eisenchlorür entbindet Stickoxydgas unter Regeneration sog. löslicher Stärke (vgl. S. 96). Schwefelsäure macht Salpetersäure frei. Aus diesem Verhalten folgt, dass die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke (wie auf alle Kohlehydrate) nicht zu der Classe der Nitroverbindungen zu zählen sind, sondern dass sie den wahren salpetersauren Salzen nahestehen.

Eine Verbindung von Stärke mit Essigsäure ist von P. SCHUETZENBERGER[1] dargestellt und untersucht worden. Sie entsteht, wenn man Stärke mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhitzt, wobei dieselbe, ohne sich zu lösen, nur aufquillt. Nach dem Waschen mit Wasser ist die Masse weiss, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure, wird von Jod nicht gebläut, durch Alkalien aber unter Rückbildung eines durch Jod sich bläuenden Körpers verseift. Sie ist Triacetyl-Amylum $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Weitere Verbindungen lassen sich nicht darstellen. Bei stärkerem Erhitzen von Essigsäure mit Stärke verwandelt sich diese in Dextrin und geht als solches in Verbindung über.

DIE KÜNSTLICH AUSFÜHRBAREN UMSETZUNGEN DER STÄRKE.

§. 20.

Die Umwandlungen der Stärke, soweit sie im Laboratorium sich ausführen lassen, kann man im Allgemeinen eintheilen in solche, bei denen als Product ein anderes Kohlehydrat entsteht, und in solche, deren Endproducte ferner stehende Körper sind. Das Endproduct der ersten Classe von Zersetzungen ist stets Traubenzucker, als Zwischenproducte entstehen dabei aber stets mannichfache mit der Stärke isomere Substanzen, die einstweilen mit dem Collectivnamen Dextrin bezeichnet sein mögen.

Der Uebergang von Stärke in Dextrin und Traubenzucker wird vermittelt durch gewisse Fermente, durch Säuren, Metalloxyde oder Salze, endlich auch durch Temperaturerhöhung.

Eine Lösung von Stärke ist, wie bereits früher erwähnt, vollkommen haltbar, sobald für die Abhaltung der in der Luft schwebenden Keime oder für deren Tödtung gesorgt ist. Lässt man sie, ohne weitere Vorkehrung an der Luft stehen, so findet bald eine Umwandlung statt, die sich mit Hülfe der Jod- und Gerbsäurereaction leicht verfolgen lässt. Das Jod hört bald auf blau zu färben. Die Färbung wird violet, nach einiger Zeit roth und hört endlich nach etwa 10 Tagen gänzlich auf. Dem entsprechend wird auch die Gerbsäurewirkung schwächer und schliesslich wird auch mit dieser überhaupt kein Niederschlag mehr erhalten. Die Flüssigkeit hat aufgehört Stärke zu enthalten. Auf Fermentwirkung beruht jedenfalls auch, was NIÈPCE DE ST. VICTOR und L. CORVISART[2] irrthümlich für Wirkung des Sonnenlichts gehalten haben. Nach den Genannten soll von zwei unter gleichen Umständen bereiteten Stärkelösungen die eine, im Dunkeln aufbewahrt, unverändert bleiben, während die andere am Sonnenlicht sehr bald Dextrin und Zucker enthalte. Vorher soll sich die Stärke in einen dem Inulin ähnlichen Körper verwandeln, der aber von diesem durch seine Unfähigkeit, Kupfersalze zu reduciren und die Ebene des polarisirten Lichts zu drehen, unterschieden sei. Die Wir-

[1] SCHUETZENBERGER, *Compt. rend.* 68. Bd. S. 814.
[2] NIÈPCE DE ST. VICTOR u. CORVISART, *ibid.* 49. Bd. S. 368.

kung des Sonnenlichts soll ferner durch Zusatz verschiedener Salze, milchsaures und citronensaures Eisen, vernichtet, durch andere, weinsaures Eisenoxydkali und salpetersaures Uranoxyd, verstärkt werden. Diese Angaben enthalten so viel Wunderbares, dass sie ohne nähere Begründung keinen Anspruch auf Glaubwürdigkeit machen können.

Aus praktischen Gründen am genauesten studirt ist die Einwirkung der Diastase auf Stärke. Die Art und Weise, wie sich unter dem Einfluss dieses Fermentes die Stärke in Dextrin und Zucker verwandelt, ist Gegenstand des Streites gewesen, seitdem MUSCULUS[1] 1860 die Theorie zu begründen versuchte, dass hierbei nicht, wie man bis dahin angenommen hatte, die Stärke successive in Dextrin und dieses weiter unter Wasseraufnahme in Traubenzucker übergehe, sondern dass die Stärke durch das genannte Ferment eine mit Wasseraufnahme verbundene Spaltung in 2 Molecüle Dextrin und 1 Molecül Traubenzucker erfahre, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{18}H_{30}O_{15}}_{\text{Stärke}} + H_2O = \underbrace{2\,C_6H_{10}O_5}_{\text{Dextrin}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Traubenzucker}}$$

Mit Vollendung dieser Spaltung hört dann nach MUSCULUS jede weitere Wirkung der Diastase auf, weil diese nicht im Stande ist, Dextrin weiter in Traubenzucker zu verwandeln. Diese Auffassung des Processes ist trotz des Widerspruchs von PAYEN[2] im Ganzen richtig, wie aus den neuesten Untersuchungen von E. SCHULZE und M. MAERKER[3] hervorgeht. Die Diastase des Malzes äussert hiernach bei Temperaturen bis zu 65° eine Wirkung auf das Stärkemehl der Art, dass unter allen Verhältnissen neben Zucker eine gewisse Menge von Dextrin entsteht, welche dem Aequivalentverhältniss von 1 : 1 entspricht. Dextrin und Zucker scheinen, wenn sie in diesem Verhältniss aus der Stärke entstehen, so aneinander gebunden zu sein, dass die Wirkung der Diastase auf die Stärke sich vorläufig mit der Bildung dieser Verbindung erschöpft hat, und dass die weitere Ueberführung von Dextrin in Zucker erst erfolgen kann, wenn eine entsprechende Zuckermasse auf irgend eine Weise (Vergährung etc.) zerstört ist. Auf die Verwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker influirt weder eine längere Einwirkung der Diastase, noch ein grösserer Ueberschuss derselben, noch eine verschiedene Concentration der Lösung, in welcher die Umwandlung der Stärke vor sich geht. Dieser Satz bestätigt also das unter allen Verhältnissen gleichzeitige (nicht successive) Entstehen von Dextrin und Traubenzucker, widerlegt indess die Beobachtung von MUSCULUS, wonach die Stärke immer in 2 Mol. Dextrin und 1 Mol. Traubenzucker übergeführt werden soll.[4] Auch von den Beobachtungen

---

[1] MUSCULUS, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 60. Bd. S. 203; *Compt. rend.* 54. Bd. S. 194.

[2] PAYEN, *Compt. rend.* 53. Bd. S. 1217; *Annales de Chim. et de Phys.* [4] 4. Bd. S. 286.

[3] SCHULZE u. MAERKER, *Chem. Central-Bl.* 1874 S. 649.

[4] In seiner neuesten Mittheilung bestätigt übrigens MUSCULUS selbst die Entstehung gleicher Molecüle Dextrin und Traubenzucker bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke (vgl. *Annales de Chim. et de Phys.* [5] 2. Bd. S. 385).

A. SCHWARZER's[1] weichen die Resultate von SCHULZE und MAERKER insofern ab, als derselbe fand, dass die Umsetzung der Stärke je nach der Temperatur in verschiedenen Verhältnissen stattfindet (vgl. bezüglich der Umwandlung der Stärke durch Diastase Maltose).

Durch Speichel findet ebenfalls Lösung und sehr baldige Umwandlung der Granulose in Dextrin und Zucker statt, während die Stärkecellulose als zartes Gerüst zurückbleibt. Durch diesen Versuch wies C. NAEGELI zuerst die zusammengesetzte Natur der Stärkekörner nach. Die Einwirkung beginnt und vollendet sich bei 45—55°. Nach O. NASSE[2] fixirt hierbei das gequollene Amylum das Speichelferment, das Ptyalin, so dass es durch Wasser nicht entfernt werden kann, indem entweder die Stärke eine chemische Verbindung mit dem Ferment eingeht, oder dieses durch irgend eine mechanische Wirkung von der Stärke festgehalten wird. Setzt man dann die Masse der der Fermentwirkung günstigen Temperatur aus, so tritt reichliche Zuckerbildung ein, wobei das Ferment wieder frei wird. Aehnlich wie Speichel zieht nach A. MELSENS auch Pepsin aus Stärkemehlkörnern die Granulose aus, ohne dass die Form oder Structurverhältnisse der Körner im Geringsten geändert werden.

Das Endproduct der Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärke ist ebenfalls, wie schon C. KIRCHOFF 1811 fand, Traubenzucker, als Zwischenproducte entstehen wiederum Körper aus der Dextringruppe. Auch diese Umsetzung hat MUSCULUS[3] als Spaltung der Stärke in Dextrin und Zucker analog der Zersetzung durch Diastase darzustellen versucht. In diesem Fall ist indess diese Behauptung entschieden falsch, da es anderen Beobachtern auch nicht entfernt gelungen ist, das Verhältniss, in welchem sich Traubenzucker und Dextrin nach MUSCULUS bilden sollten, aufzufinden. Kocht man Stärke mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Jodstärkereaction, so findet sich in der Flüssigkeit um so mehr Traubenzucker und sonach um so weniger Dextrin, je grösser die Menge der angewandten Schwefelsäure gewesen ist.[4]

Die Veränderungen, welche die Stärke unter dem Einfluss von Alkalien und Metallsalzen erleidet, sind weniger bekannt, wahrscheinlich entstehen durch Kochen von Amylum mit verdünnter Kalilauge ebenfalls schliesslich Dextrin und Zucker. Ganz ähnlich wird es sich mit allen Salzen, Chlorcalcium, Chlorzink etc. verhalten, welche ein Aufquellen der Stärke herbeiführen. — Beim Erhitzen auf 150—160° geht lufttrockene Stärke allmählich in Dextrin über, wobei sie sich dunkler färbt. Bei 100° getrocknete Stärke erfordert hierzu eine Temperatur von etwa 200°.

Tiefer greifende Zersetzungen der Stärke finden statt, wenn man dieselbe mit Wasser unter Druck auf höhere Temperatur erhitzt. Schon ein Erhitzen mit Wasser auf 160—170° genügt nach O. LOEW[5], um vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kohle und Bildung von

---

[1] SCHWARZER, *Journ. f. prakt. Chemie* Neue Folge 1. Bd. S. 212.
[2] NASSE, *Centralblatt f. d. med. Wissensch.* 1874 S. 543.
[3] MUSCULUS, *Compt. rend.* 50. Bd. S. 785.
[4] Vgl. PHILLIP, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 6. Bd. S. 471.
[5] LOEW, *Zeitschrift f. Chemie* 1867, S. 510.

Kohlensäure, Ameisensäure und Huminsubstanz herbeizuführen. Unter den Zersetzungsproducten der Stärke mit Wasser bei noch höherer Temperatur hat F. HOPPE-SEYLER[1] geringe Mengen von Brenzcatechin $C_6H_4(HO)_2$ aufgefunden. Dieser Versuch ist jedenfalls sehr wichtig, weil durch ihn die Möglichkeit einer Zersetzung nachgewiesen wird, die man aus anderen Gründen immer zuzugeben gezwungen gewesen ist, die Möglichkeit, dass Kohlehydrate in Substanzen der sog. aromatischen Reihe überzugehen vermögen. Da die Kohlehydrate die ersten Producte der Assimilation sind, so müssen die in der Pflanze vorkommenden Verbindungen der aromatischen Reihe (Glukoside, Gerbsäuren, ätherische Oele etc.) nothwendig in letzter Instanz aus jenen hervorgehen. Andererseits verknüpft die Beobachtung HOPPE's das Chlorophyll mit den Kohlehydraten. Wenn in dem Molecül des ersteren, wie wir angenommen haben, kurz ausgedrückt wirklich ein aromatischer und ein fetter Antheil vorhanden sind, so eröffnet die von HOPPE aufgefundene Zersetzung die Aussicht, Kohlehydrate in Glieder der Chlorophyllreihe zurückzuführen ebenso, wie die umgekehrte Annahme, dass Farbstoffe dieser Gruppe in Kohlehydrate überzugehen vermögen, ihres befremdenden Charakters etwas entkleidet wird (vgl. § 7).

Durch Oxydationsmittel entstehen aus der Stärke verschiedene Säuren und Aldehyde. Beim Erwärmen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure und vielleicht auch Zuckersäure. Bei Behandlung von Stärke mit Brom und Wasser erhält man eine weingelbe Lösung, wobei etwas Kohlensäure und Bromoform auftritt. Durch Einwirkung von Silberoxyd entsteht schliesslich eine Säure $C_6H_{12}O_7$, welche man Dextronsäure genannt hat, weil dieselbe auch direct aus dem Dextrin erhalten werden kann. Sie ist also streng genommen ein Derivat des Dextrins, weshalb bei diesem nochmals darauf zurückgekommen werden soll. Destillirt man Stärke mit Braunstein und Salzsäure, so entsteht Trichloraldehyd C_2HCl_3O, neben Ameisensäure und Kohlensäure, oder es bilden sich diese Säuren und Furfurol, wenn man Braunstein und Schwefelsäure verwendet. Es sind also unter den Oxydationsproducten der Stärke Aldehyde nachgewiesen; dass diese nicht in grösserer Menge sich auffinden lassen, liegt in der Natur der Sache, weil sie sich bei Anwendung so energischer Oxydationsmittel jedenfalls sehr rasch in ihre entsprechenden Säuren verwandeln werden, wenn sie primär in grösserer Menge bei diesen Vorgängen entstehen.

---

[1] HOPPE-SEYLER, *Berichte der Deutschen Chem. Ges.* 4. Bd. S. 15. Brenzcatechin wurde im Pflanzenreich aufgefunden von GORUP-BESANEZ in den Blättern des wilden Weins (*ibid.* S. 905) und in den Beeren derselben Pflanze (*Neues Repertorium f. Pharm.* 23. Bd. S. 180) KARL KRAUS hat ferner Brenzcatechin in allen herbstlich gefärbten Blättern nachgewiesen (*ibid.* 22. Bd. S. 273).

DIE UMWANDLUNGEN DER STÄRKE IN DER PFLANZE.

§ 21.

Nach den Beobachtungen der Botaniker und nach der Rolle, welche die Stärke als eines der ersten Assimilationsproducte der Pflanze spielt, muss man ihr die Fähigkeit, in alle anderen kohlenstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanze übergehen zu können, zuschreiben. Die Stärke kann sich im Protoplasma auflösen und als Traubenzucker, Cellulose, aber auch wieder als Stärke ausgeschieden werden. Letzteres tritt in allen Fällen ein, wo Stärke, in Wanderung begriffen, von den Bildungsstätten oder den Reservestoffbehältern nach den Verbrauchsorten geführt wird. Die Stärke kann ferner in Fett übergehen, ebenso wie dieses umgekehrt Stärke zu regeneriren vermag. Endlich können auch noch gewisse nicht weiter im Stoffwechsel verwendbare Stoffe, Harze, ätherische Oele etc. aus Stärke, wie aus anderen Kohlehydraten sich erzeugen.

1) Die Umwandlung von Stärke in Cellulose. Dieser Process, sowie der umgekehrte der Umwandlung von Cellulose in Stärke, ferner der Uebergang von Stärke in Stärke, wie der Kürze wegen der Vorgang bezeichnet werden soll, wenn auf der Wanderung begriffene Stärkekörner in der einen Zelle sich auflösen und verschwinden, in der nächsten aber als solche wiedererscheinen, lässt sich künstlich nicht nachahmen. Die einfachste Vorstellung, die man sich nach dem Ergebniss physiologischer Untersuchungen über den Chemismus dieses Vorganges machen kann und gemacht hat, ist, dass die Stärke in das Protoplasma in irgend welcher Form als lösliche Stärke oder auch umgewandelt in den ihr so nahe stehenden Zucker übergehe, um dort eine sehr geringe Umwandlung zu erleiden und endlich wieder als Cellulose ausgeschieden zu werden. Nach dieser Auffassung findet also der Uebergang von Stärke in Cellulose und umgekehrt ohne tiefere chemische Aenderung statt, denn auch der Traubenzucker, der die Vermittlerrolle spielt, obwohl nicht organisirt wie Stärke und Cellulose, steht diesen beiden Substanzen so nahe, wie sonst nur wenig andere Stoffe. Es entspricht dies dem Verhältniss zwischen Stärke und Cellulose, denn, wie ganz richtig hervorgehoben worden ist, welchen Sinn hätte es für die Oekonomie der Pflanze, einen Stoff wie die Stärke in so enormer Masse und so allgemein zu erzeugen, ihn mit fast allen Eigenschaften der Zellhaut selbst zu begaben und ihn offenbar als Vorstufe der Zellhautbildung selbst hinzustellen, wenn nun derselbe Stoff vor seiner letzten Verwendung eine tiefgreifende Veränderung erfahren sollte, eine Veränderung, die ihn auf alle Fälle von seinem letzten Ziel nur entfernen könnte[1].

Trotz alledem besteht eine Reihe von Erscheinungen, welche wenigstens zur Prüfung einer gegentheiligen Ansicht auffordern. Hierzu gehört erstlich das bei den physiologischen Untersuchungen so häufig constatirte unbegreifliche Verschwinden der Stärke vor ihrem Uebergang in Cellu-

[1] Vgl. Sachs, *Experimental-Physiologie* S. 355.

lose. Nach SACHS[1] ist es nicht möglich, Stärke oder Zucker in dem Urmeristem der Vegetationspunkte nachzuweisen, obwohl Stoffe in demselben vorhanden sein müssen, welche in den sich theilenden Zellen das Material für die neuen Zellhäute liefern. Auch die in Theilung begriffenen Zellen des Cambiums der Gefässbündel enthalten nach C. NAEGELI's und SACHS' übereinstimmenden Beobachtungen niemals Stärke, und SCHACHT[2] sagt geradezu, das Stärkemehl scheine überhaupt mit der Bildung neuer Zellen nicht verträglich zu sein, er kenne wenigstens keinen Fall einer Zellenbildung bei Gegenwart von Stärke in der Mutterzelle. Dafür findet sich aber immer in der nächsten Nachbarschaft solcher Gewebe, welche in Zellhautbildung begriffen sind, deutlich Stärke, welche das Material zu der Bildung der Membranen liefert.

Ein ganz entsprechender, nur umgekehrter Fall ist gleichfalls von SACHS[3] beobachtet worden. Wie nämlich Stärke oder Zucker verschwindet, um in den benachbarten Zellen wieder als Cellulose zu erscheinen, so kann auch umgekehrt Cellulose verschwinden, um in den nächsten Zellen wieder als Stärke oder Traubenzucker aufzutreten. Das Endosperm der Dattel besteht aus Zellen mit starken Verdickungsschichten, zwischen welchen die primäre Membran leicht als doppelt contourirte Lamelle erkennbar ist. Diese Zellen sind stärkefrei und enthalten nur einen eiweissartigen vertrockneten Stoff, in welchem zahlreiche kleine und mehrere grosse öltropfenähnliche Körnchen liegen. Die Verdickungsschichten scheinen aus sehr reiner Cellulose zu bestehen, da sie ohne weitere Reinigung sofort die Hauptreactionen dieser Substanz zeigen. Diese Verdickungsschichten fangen nun beim Beginn der Keimung an zu erweichen, und die Cellulose derselben verschwindet, indem sie von dem Saugorgan des Keims aufgenommen wird, so dass dieser schliesslich von einer scheinbar fasrigen Schicht umgeben ist, welche aber aus nichts Anderem besteht, als aus den zusammengeschobenen völlig entleerten primären Häuten der Endospermzellen. Diese Schicht wird mit zunehmender Dicke des Saugorgans immer dicker, weil die Zahl der entleerten und zusammengedrückten Häute immer bedeutender wird. Die aufgelöste Cellulose des Endosperms findet man in dem Parenchym des Saugorgans als Stärke oder Zucker wieder, von wo diese Stoffe nach den Verbrauchsorten wandern, aber in den Epithelzellen selbst und in den erweichenden Schichten des Endosperms lässt sich weder Stärke noch Zucker nachweisen. Man hat also hier ganz den entsprechenden Fall, wie bei der Bildung der Cellulose. Wie sich hier in den Bildungsstätten selbst die Muttersubstanzen der Cellulose der Beobachtung entziehen, während sie dicht darunter in Gestalt von Stärke oder Zucker bemerkbar sind, so lassen sich auch an den Auflösungsorten der Zellhaut die Producte des Auflösungsprocesses nicht verfolgen, während sie in den nächstliegenden Zellzügen wiederum in Form von Stärke oder Zucker erscheinen.

Ein ganz ähnliches Verschwinden der Stärke, wie bei ihrem Ueber-

---

[1] SACHS, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 3. Bd. S. 207, 251.
[2] SCHACHT, *Lehrb. d. Anatomie u. Physiologie d. Gewächse*, II. Thl. Berlin 1859, S. 375.
[3] SACHS, *Bot. Zeitg.* 1862, S. 241, 249.

gang in Cellulose, findet aber auch statt bei der Wanderung der Stärke, bei dem Uebergang von Stärke in Stärke. Eine Reihe auffallender Beispiele verdankt man gleichfalls den Beobachtungen von SACHS.[1] Der Embryo von *Zea Mais* und *Triticum vulgare* enthält neben Fett auch eine grössere oder geringere Anzahl von Stärkekörnchen. Die Aufnahme der Endospermstoffe in den Keim wird durch das Scutellum vermittelt, dessen breite, dem Endosperm zugewendete Fläche mit einem Epithelium überzogen ist. Obwohl nun die Vorgänge im Keim keinen Zweifel darüber lassen, dass die Stärke des Endosperms durch das Epithel in das Schildchen übergeht, um von dort aus in die Keimtheile zu gelangen, so findet doch darin ein räthselhaftes Verhalten statt, dass die Epithelzellen niemals während dieser Zeit eine Spur von Stärke oder Zucker erkennen lassen, was um so auffallender ist, als Zucker sich im Endosperm bildet. In dem leitenden Parenchym des Schildchens findet sich dagegen während der Keimung immerfort kleinkörnige, offenbar transitorische Stärke, aber niemals Zucker, der nur in den sich streckenden Theilen reichlich auftritt. Ein anderes hierher gehöriges Beispiel bietet ebenfalls nach SACHS der reifende und keimende Same von *Phaseolus multiflorus*. Während in den Früchten der Bohne, da wo die Stärke unmittelbar zur Verwendung kommt, auch Zucker nachgewiesen werden kann, fehlt derselbe dagegen vollständig in dem Funiculus, in dessen Gewebe offenbar die Zuleitung der Stärke, welche der Same verbraucht, stattfindet. Während der ganzen Zeit der Fruchtreife führt der Funiculus Stärke, die hier offenbar nicht abgelagert wird, denn sie verschwindet bei der Samenreife, auch wird sie nicht zur Ausbildung des Funiculus selbst verwendet. Das Parenchym des Nabelstranges bildet den einzigen Weg, auf welchem die zur Reife des Samens nöthige Stärke eingeführt werden kann, und man muss daher die im Parenchym des ersteren sich findende feinkörnige Stärke als in Wanderung begriffen betrachten. Ebenso unterliegt es keinem Zweifel, dass die Stärke der Cotyledonen der Bohnen während der Keimung in die wachsenden Keimtheile übergeht. Die Beobachtung zeigt auch, dass sie sich in den wachsenden Theilen selbst in Zucker umwandelt, bevor die Zellen sich fertig strecken. Man sollte demnach erwarten, dass gerade in den Cotyledonen und vor Allem in der Basis derselben reichlich während der Keimung sich Zucker finden möchte, welcher die Ueberführung der Stärke der Cotyledonen in die sich entwickelnden Theile vermittele; es war indess SACHS niemals möglich, während der Keimung in den Cotyledonen Zucker nachzuweisen. Es findet also hier ein Verschwinden der Stärke statt, insofern als man die Stärke als in Wanderung von Zelle zu Zelle begriffen annehmen muss, als die Stärke, da sie nicht in Gestalt solider Körner die Zellwandungen durchsetzen kann, nothwendig zu diesem Zweck sich im Protoplasma auflösen muss, man aber nicht im Stande ist, die Form zu erkennen, in welche die Stärke beim Auflösen sich verwandelt. Die wandernde Stärke löst sich auf, ohne dass dafür ein ihr verwandtes Kohlehydrat auftritt, oder wenigstens nachweisbar wird.

Will man in diesen Fällen das Verschwinden der Stärke nicht durch

[1] SACHS, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 3. Bd. S. 212.

eine tiefer greifende Zersetzung ihres Molecüls erklären, so bieten sich, wie ebenfalls SACHS hervorgehoben hat, nur zwei andere Möglichkeiten. Man kann annehmen, dass der Uebergang von Stärke in Zucker, der Durchgang der Zuckerlösung durch die Membran und die Neubildung der Stärke in der benachbarten Zelle sehr rasch von statten ginge, so dass sich niemals so grosse Zuckermengen anhäufen könnten, um durch die zur Nachweisung des Zuckers anwendbaren Methoden nachweisbar zu werden. Der Grund würde also an der geringen Empfindlichkeit der Zuckerprobe liegen. Oder man kann annehmen, dass die wandernden Stärkekörnchen sich überhaupt, ohne eine chemische Aenderung zu erfahren, auflösen, im gelösten Zustand schnell die Membran durchdringen[1] und eben so schnell in den benachbarten Zellen den festen Zustand wieder annehmen. Es würde in diesem Fall an der Unzulänglichkeit der Jodreaction auf Stärke liegen, dass sich dieser Vorgang der Verfolgung entzöge. Mit diesen beiden Erklärungsversuchen, auf deren Schwierigkeiten übrigens SACHS selbst aufmerksam gemacht hat, müsste man sich beruhigen, namentlich auch mit Rücksicht auf die Zweckmässigkeitsgründe, welche oben gegen die Annehmbarkeit einer tiefer greifenden Zersetzung bei der Umwandlung von Stärke in Cellulose, in noch höherem Grade bei der Umwandlung von Stärke in Stärke, geltend gemacht worden sind, wenn nicht noch andere Erscheinungen in Betracht gezogen werden müssten.

Diese Erscheinungen sind das wenigstens den Uebergang von Stärke in Cellulose immer begleitende Auftreten von Kohlensäure, Gerbstoffen u. s. w. Dass die erstere, die sich massenhaft bei der Keimung aller stärkehaltigen Samen entwickelt, wenigstens zum grössten Theil aus der Stärke stammt, ist unbestritten. Wahrscheinlich ist auch die Stärke die Muttersubstanz der bei der Keimung neu auftretenden Gerbstoffe. Man hat also in beiden Substanzen Zeugen einer thatsächlich stattfindenden Zersetzung des Stärkemolecüls. Es ist nun allerdings nicht nothwendig, diese Vorgänge in eine directe Beziehung zur Umwandlung der Stärke in Cellulose zu setzen. Es wäre möglich, dass die letztere und die Verbrennung der Stärke zu Kohlensäure zwei ganz getrennte Processe vorstellten, dass, während das eine Stärkemolecül vollständig in Zucker und Cellulose überginge, ein anderes ganz unabhängig davon zu Wasser und Kohlensäure verbrannt würde, mit Hinterlassung eines grösseren oder geringeren als Excret zu betrachtenden Restes. Andrerseits aber kann man sich auch vorstellen, dass beide Substanzen, die Kohlensäure und die Cellulose, Producte eines und desselben Processes wären, einer unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindenden Spaltung des Stärkemolecüls, wobei das eine Spaltungsstück, vollständig zu Kohlensäure verbrannt, aus der Pflanze ausgeschieden würde, während das andere, in der Pflanze verbleibend, als Material zur Cellulosebildung zu dienen hätte. In diesem Fall muss jedem Molecül verschwundener Stärke eine gewisse Anzahl entwickelter Kohlensäuremolecüle entsprechen, in

[1] Was mit der Diffusionsunfähigkeit der Stärkelösung allerdings im Widerspruch stehen würde (vgl. S. 93).

dem ersteren braucht dies nicht der Fall zu sein, weil die Stärke durch zwei unabhängig von einander verlaufende Processe zum Verschwinden gebracht wird, entweder, indem sie zu Kohlensäure verbrennt oder indem sie in Cellulose übergeht. Je nachdem in verschiedenen Wachsthumsperioden der eine oder der andere Process vorherrscht, wird sich das Verhältniss von verschwundener Stärke zu der dabei auftretenden Kohlensäure ändern können.

Diese Betrachtungen bieten nun die Handhabe, um bis zu einem gewissen Grade die Frage experimentell entscheiden zu können. Man muss zu diesem Zweck während mehrerer Perioden die von Keimpflanzen ausgeathmete Kohlensäure und den in ihnen stattfindenden Stärkeverlust bestimmen. Bleibt das Verhältniss zwischen diesen beiden Grössen während verschiedener Perioden constant, so spricht dies für die Auffassung, dass der Stärkeverlust und die Kohlensäureentwicklung Ergebnisse eines und desselben Processes sind, bleibt es nicht constant, so heisst dies, die Stärke kann innerhalb der Pflanze auf zwei Wegen verschwinden, einmal indem sie sich in Cellulose verwandelt, das andere Mal indem von dieser Umwandlung unabhängig ein anderes Stärkemolecül zu Kohlensäure oxydirt wird. Es ist dann begreiflich, dass während der einen Periode im Verhältniss zur verbrannten Stärke mehr Stärke in Cellulose übergehen kann, als während der anderen. Entweder ist jedes Verschwinden der Stärke mit Kohlensäureentwicklung verknüpft, dann sind die Verhältnisse constant, oder die Stärke kann auch auf anderem Wege ohne Kohlensäureentwicklung verschwinden, dann sind die Verhältnisse nicht constant.

Die Untersuchungen, die ich selbst über diesen Punkt angestellt habe[1], sprechen nun eher für die Annahme einer Beziehung zwischen ausgeathmeter Kohlensäure, verschwundener Stärke und neu entstandener Nichtstärke (Cellulose und andere in der Pflanze bleibende Substanzen), oder mit anderen Worten für die Auffassung der Cellulosebildung als einer durch gemässigte Oxydation des Stärkemolecüls stattfindenden Abspaltung. Die Versuche wurden mit Erbsen angestellt, die bei Lichtabschluss in Apparaten keimten, welche die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure gestatteten. Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt. Bei der ersten Reihe entwickelten sich die Keimpflanzen mit Einschluss eines 2tägigen Aufquellens in Wasser 114 Stunden, in der zweiten Reihe 184 Stunden, oder, wenn man die 48stündige Dauer des Aufquellens abzieht, in der ersten Reihe 66, in der zweiten 136, d. h. ungefähr 2mal 66 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeiten wurden die Keimpflanzen analysirt, und ihre näheren Bestandtheile bestimmt, wobei sich durch Vergleichung mit der Zusammensetzung der ruhenden Samen die Vermehrung beziehentlich Verminderung an den einzelnen Stoffen während des Keimprocesses ergab. Es wurde nun Folgendes gefunden: Die Keimpflänzchen verloren

in d. 1. Periode 66 Stdn. 4,34 Grm. Stärke enthaltend 1,93 Grm. Kohlenst.
„ „ 2. „ 70 „ 4,67 „ „ „ 2,09 „ „

[1] Sachsse, *Ueber einige chemische Vorgänge bei der Keimung von Pisum sativum*, Leipzig 1872.

Sie verloren zweitens durch Ausathmung als Kohlensäure bestimmt

in d. 1. Periode 1,61 Grm. Kohlenst. entspr. 3,62 Grm. verbrannter Stärke
„ „ 2. „ 1,73 „ „ „ 3,89 „ „ „

Zieht man dann die verbrannte Stärke von der überhaupt verschwundenen ab, so erhält man diejenige Stärke, welche in der Pflanze geblieben, aber in andere Verbindungen übergeführt worden ist. Es sind

in der 1. Periode 4,34 — 3,62 = 0,72 Grm. Stärke
„ „ 2. „ 4,67 — 3,89 = 0,78 „ „

verwandelt im Keimpflänzchen zurückgeblieben, und dem ziemlich entsprechend wurde weiter eine Vermehrung

der Cellulose in der 1. Periode um 0,74 Grm.
„ „ und des Dextrins „ „ 2. „ „ 0,61 „

gefunden. Diese Resultate zeigen nun ein ganz festes Verhältniss zwischen der überhaupt verschwundenen Stärke, dem ausgeathmeten Kohlenstoff (oder der verbrannten Stärke) und der in Cellulose etc. übergegangenen Stärke, denn es verhalten sich

$$4{,}34 : 1{,}61 : 0{,}72 = 1 : 0{,}371 : 0{,}166 \text{ und}$$
$$4{,}67 : 1{,}73 : 0{,}78 = 1 : 0{,}370 : 0{,}167$$

Aus diesen Zahlen muss man schliessen, dass beide Processe, der Verbrennungsprocess der Stärke und ihr Umwandlungsprocess in andere Kohlehydrate etc., von einander abhängig sind. Will man dieser Thatsache einen kurzen Ausdruck geben, so kann man dies am einfachsten, indem man eine Gleichung aufstellt, in welcher die Kohlensäure und die verwandelte Stärke als Zersetzungsproducte eines und desselben Molecüls Stärke erscheinen.

Um indess eine derartige Zersetzungsgleichung wirklich aufstellen zu können, muss man ausserdem noch das Verhältniss zwischen dem aus dem Stärkemolecül tretenden Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff kennen. Ich habe auch darüber einige Versuche angestellt, indem ich die procentische Zusammensetzung ungekeimter und gekeimter Erbsen bestimmte und aus diesen Zahlen die absoluten Gewichtsmengen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff berechnete, welche in den nach dem Keimen zurückbleibenden Trockensubstanzen vorhanden waren. Die folgende Tabelle giebt über die elementare Zusammensetzung I ungekeimter Erbsen, II gekeimter Erbsen nach 114 Stunden, III gekeimter Erbsen nach 184 Stunden Aufschluss:

	I	II	III
Kohlenstoff	46,28	46,25	46,41
Wasserstoff	6,34	6,38	6,28
Stickstoff	3,81	4,00	4,10
Sauerstoff	40,52	40,18	39,89
Aschenbestandtheile	3,05	3,19	3,32

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffbestimmungen sind Mittelzahlen aus je 9 gutstimmenden Elementaranalysen. Die Aschen-

bestandtheile sind nicht durch Wägen des Verbrennungsrückstandes, sondern durch Addirung der Einzelbestimmungen der sog. anorganischen Elemente inclusive Phosphor, Chlor und Schwefel gefunden. Um den Sauerstoffgehalt richtig zu finden, sind die sämmtlichen Aschenbestandtheile sauerstofffrei berechnet, so dass also die oben für die Aschenbestandtheile angegebenen Zahlen die Summe der sauerstofffreien anorganischen Metalle und Metalloide angeben.

Da nun 100 Grm. Erbsentrockensubstanz nach 114stündigem Keimen 96,58 Grm., nach 184stündigem 92,54 Grm. Trockensubstanz zurückliessen, so sind vorhanden 1) in 96,58 Grm., 2) in 92,54 Grm. rückständiger Trockensubstanz:

	1.	2.
Kohlenstoff	44,67 Grm.	42,94 Grm.
Wasserstoff	6,16 „	5,81 „
Sauerstoff	38,80 „	36,91 „

Zieht man nun 1 dieser Tabelle von I der vorhergehenden Tabelle, welche den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von 100 Grm. Erbsentrockensubstanz giebt, sowie 2 von 1 ab, so erhält man den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffverlust während der beiden Perioden. Es gehen hiernach von 100 Grm. Erbsentrockensubstanz verloren, während

	der 1. Periode	der 2. Periode
Kohlenstoff	1,61 Grm.	1,73 Grm.
Wasserstoff	0,18 „	0,35 „
Sauerstoff	1,71 „	1,89 „

womit die durch directe Bestimmung des Kohlenstoffs als ausgeathmete Kohlensäure gefundenen Zahlen vollkommen übereinstimmen. Das atomistische Verhältniss, in welchem diese Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffverluste zu einander stehen, ist daher:

C : H : O
1 : 1,34 : 0,79 für die erste Periode
1 : 2,43 : 0,79 „ „ zweite „

Zwischen dem Kohlenstoff und Sauerstoff ergiebt sich also ein Verhältniss für beide Perioden $C_{10} : O_8$. Hiermit sind nun alle Elemente gegeben, um die geforderte Zersetzungsgleichung aufzustellen. Drückt man nämlich den Wasserstoff, dessen genaue Bestimmung aus verschiedenen Gründen am schwierigsten ist, durch eine Unbekannte aus, so kann man schreiben

$$C_6H_{10}O_5 = C_5 + O_4 + H_{10-x} + CH_xO.$$

Diese Zersetzungsgleichung der Stärke ist gültig für beide Perioden. Sie drückt aus, dass die drei ersten Glieder der rechten Seite der Gleichung, vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, aus der in der Keimpflanze enthaltenen Stärke entwickelt werden und entweichen, und dass das letzte Glied CH_xO in der Pflanze bleibt und in neue Verbindungen umgewandelt wird. Sie drückt ferner aus, dass innerhalb der beiden dem Versuch unterworfenen Perioden von der überhaupt verschwindenden

Stärke nur etwa $^1/_6$ zurückbleibt und $^5/_6$ vollkommen verbrannt werden (dasselbe Verhältniss, welches zwischen der verschwindenden und der verbrannten Stärke gefunden wurde, vgl. oben), und dass bei dieser Verbrennung von den fünf im Stärkemolecül enthaltenen Sauerstoffatomen 4 Atome mit wirksam sind, während der Rest des nöthigen Sauerstoffs aus der Atmosphäre genommen werden muss. Führt man in obiger Gleichung den zur vollkommenen Verbrennung mit thätigen atmosphärischen Sauerstoff auf, und setzt man x hypothetisch = 2, so nimmt dieselbe die Gestalt an:

$$C_{36}H_{60}O_{30} + 60\ O = 30\,CO_2 + 24\,H_2O + C_6H_{12}O_6.$$

Es bleibt also bei der Verbrennung der Stärke eine Atomengruppe übrig, welche die quantitativen Verhältnisse des Traubenzuckers besitzt.

Diese Betrachtungen führen also zu der Annahme, dass die Entstehung der Cellulose aus Stärke innerhalb der lebenden Pflanze nicht als einfacher Umlagerungsprocess der Molecüle zu deuten, sondern dass dabei ein tieferer mit Kohlensäureentwicklung verbundener Spaltungsprocess des Stärkemolecüls anzunehmen sei, oder mit anderen Worten, dass Wachsthum und Athmung durchaus parallel verlaufende Vorgänge sein müssen. Gesteigerte Athmung wird also unter normalen Verhältnissen gesteigerte Cellulosebildung, also vermehrtes Wachsthum herbeiführen.

Hierdurch wird nun nicht gesagt, dass unter besonderen Verhältnissen, sehr hoher Temperatur, der Verlauf nicht ein anderer sein könne. Es ist möglich, dass dann durch eine Art von Luxusconsumption auch die zur Cellulosebildung bestimmten Reste des Stärkemolecüls der Verbrennung unterliegen, dass dann also Athmung und Kohlensäurebildung vermehrt, das Wachsthum vermindert erscheint. Bei zwei Versuchsreihen, die A. Mayer[1] mit Weizenkeimlingen unternahm, von denen die eine bei 10—13,7°, die andere bei 22,5—24,5° ausgeführt wurde, deckten sich Athmungs- und Wachsthumscurven, das gleiche Entwicklungsstadium erheischte auch das gleiche Opfer an organischen Brennstoffen. Bei einer dritten Versuchsreihe zwischen 31,9—36,5° wurde dagegen offenbar ein Theil der organischen Substanz verbrannt ohne Nutz und Frommen für den Wachsthumsprocess.

Was nun schliesslich noch den früher berührten Einwand anlangt, den man aus Zweckmässigkeitsgründen gegen die Annahme einer tieferen Umsetzung bei dem Uebergang von Stärke in Cellulose erheben kann, so lässt sich darauf antworten, dass ein analoger Fall bekannt ist, wo ein nicht minder weiter Umweg, als hier zwischen den beiden Kohlehydraten angenommen worden ist, eingeschlagen wird, um zwei sehr nahe verwandte Substanzen in einander überzuführen. Legumin, der Reserveproteïnstoff, und Albumin, der functionirende Proteïnstoff, stehen einander mindestens eben so nahe wie Stärke uud Cellulose. Um das erstere in letzteres umzuwandeln, muss es aber, wie W. Pfeffer[2] gezeigt hat, zum

[1] Mayer, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 18. Bd. S. 245.
[2] Pfeffer, Pringsheim, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 8. Bd. S. 530.

Theil wenigstens in Asparagin und vielleicht noch andere den Proteïnsubstanzen ganz fremde Verbindungen übergehen. Hier könnte man doch auch fragen, welchen Zweck es für die Organisation der Pflanze hätte, dass das Legumin vor seiner letzten Verwendung noch einmal eine so tiefgreifende Veränderung erfahren müsse. Der Zweck ist hier, die Proteïnsubstanz wanderungsfähig zu machen, vielleicht dass auch die Stärke, um wanderungsfähig zu werden, vorher ähnliche Umsetzungen zu erleiden hat.

2. Entstehung von Fett. Die Stärke kann ferner in Fett übergehen, ebenso wie dieses wiederum zurück in Stärke verwandelt werden kann. Der Vorgang ist jedenfalls ausserordentlich verwickelt, und ist nur durch eine vollkommene Auflösung und tiefgreifende Zersetzung des Stärkemolecüls möglich. Künstlich nachahmen liesse sich der Vorgang beschränkt nur auf weiten Umwegen. Für die Darstellung des einen Fettbestandtheils, des Glycerins, aus Stärke, würde man zunächst aus dieser, oder aus dem aus ihr erzeugbaren Traubenzucker Aceton C_3H_6O zu bilden haben. Dieses unterscheidet sich vom Glycerin $C_3H_5(HO)_3$ nur durch 2 (HO) und kann, wie C. Friedel und R. D. Silva[1] gezeigt haben, in Isopropylalkohol $C_3H_7(HO)$, Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und Glycerin verwandelt werden, ebenso wie man das Glycerin umgekehrt wieder in Aceton überführen kann, wenn man das durch Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin erhaltene Dibromdichloraceton $C_3H_2Cl_2Br_2O$ mit Wasserstoff behandelt.[2] Zur Darstellung einer fetten Säure aus Stärke liesse sich die Möglichkeit der Aldehydbildung aus dieser oder aus Traubenzucker verwerthen. Acetaldehyd kann sich durch Condensation in Crotonaldehyd, dieses durch Oxydation in Crotonsäure verwandeln, welche letztere durch Addition von Wasserstoff in Buttersäure übergeführt werden kann.[3] Durch Vereinigung der Buttersäure mit dem Glycerin würde schliesslich ein Fett erhalten werden. Die Thatsache des Uebergangs von Stärke in Fett in der Pflanze macht also die Bildung aceton- und aldehydartiger Körper als Zwischenproducte dieses Processes wahrscheinlich, sofern man überhaupt den bekannten künstlich durchführbaren Processen irgend welche Beweiskraft in derartigen Fragen zuerkennen will.

3. Entstehung von Glukosiden etc. Unter derselben Bedingung hat auch die Entstehung von Glukosiden, ätherischen Oelen, Kohlenwasserstoffen, Harzen etc. aus Stärke und anderen Kohlehydraten die Bildung von Aldehyden und Acetonen zu seiner Voraussetzung. Die drei letztgenannten Klassen von Körpern gehören chemisch zum grossen Theil der sog. aromatischen Reihe an, die Glukoside enthalten im Molecül gewissermassen einen Glukoseantheil und einen aromatischen Antheil, sie stehen daher in der Mitte zwischen den Kohlehydraten und den der aromatischen Reihe angehörigen ätherischen Oelen. Sie können daher als Uebergangsglieder zwischen den ersteren und den letztgenannten

[1] Friedel u. Silva, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 6. Bd. S. 969; *Compt. rend.* 74. Bd. S. 805.

[2] Vgl. Lange, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 6. Bd. S. 98.

[3] Vgl. Bulk, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 139. Bd. S. 62.

Auswurfsstoffen, d. h. als Degradationsproducte angesehen werden, wozu man wohl auch nach ihrem Verhalten in der Pflanze berechtigt ist.[1] Ueber ihre Entstehung in dieser ist nichts Genaueres bekannt. Vielleicht ist es in Salicin und ätherisches Oel übergehende Stärke, was A. Vogl[2] in dem Wurzelstock und in den Stengeln von *Spiraea ulmaria* beobachtete, wiewohl er selbst gerade umgekehrt die Erscheinung als die Spaltung eines Glukosids (Salicins) in Amylum und salicylige Säure zu deuten geneigt ist. In allen Parenchymzellen, zum Theil selbst in den verholzten dickwandigen Elementen des Wurzelstocks von *Spiraea ulmaria* kommen nämlich nach Vogl als vorherrschender Inhalt Körner vor, welche auf den ersten Blick für Stärkekörner gehalten werden können. Die Körner sind weiss, bald einfach abgerundet, bald zu mehreren vereinigt. In den meisten Zellen sind sie einer gelbbraunen Masse eingelagert, als weisse Maschen eines gelbbraunen Netzwerks. An den in dünnen Schnitten ausserhalb des Zellraums freiliegenden sieht man häufig eine äussere gelbe Hülle, in manchen ein hellglänzendes Fetttröpfchen. Setzt man Jodlösung zu, so werden sie sofort ganz oder bis auf die äusserste Schicht violet oder blau gefärbt, einzelne bleiben jedoch ungefärbt und zeigen ein wandständiges Oeltröpfchen. In Wasser, Alkohol und Aether lösen sich die Körnchen mehr oder weniger vollständig, auch in Aetzammoniak, Kali, verdünnten und concentrirten Mineralsäuren verschwinden sie momentan, meist unter Bildung von Oeltröpfchen und mit Zurücklassung gelblicher Reste. In einer verdünnten Eisenchloridlösung quellen die Körner stark auf und viele lösen sich sofort, manche bleiben farblos, andere werden olivengrün, noch andere in ihrer äussersten Schicht gelbgrün, im Innern violet, wie durch Jodlösung. Diese Resultate zeigen, dass man es hier mit einem sehr zusammengesetzten Körper zu thun hat, der zwar durch die Jodfärbung noch seine Verwandtschaft mit der Stärke erkennen lässt, aber andrerseits durch seine Löslichkeit in Wasser, Alkohol etc., sowie durch die Färbung mit Eisensalzen sich weit von dieser entfernt. Berücksichtigt man ferner die Oeltröpfchen, welche in manchen Körnern auftreten, und den bekannten Geruch des frischen Wurzelstocks, der mit denen der Blüthen von *Spiraea ulmaria* übereinstimmt, so hat man vielleicht nicht Unrecht, wenn man die Körner als Stärkekörner ansieht, welche in einem Umwandlungsprocess in Salicin, Saligenin und salicylige Säure begriffen sind.

Künstlich kann man die Glukoside noch nicht erzeugen. Einen, gewissen Glukosiden, den Gerbsäuren, ähnlichen Körper erhielt Baeyer[3] durch Einwirkung von Pyrogallussäure oder Gallussäure auf überschüssiges, wässriges, essigsaures Methylen (Verbindung des Formaldehyds mit Essigsäure) unter Mitwirkung von Salzsäure. Die Substanz ist farblos, in Wasser löslich, in Salzsäure unlöslich, und fällt Leim. Beim Kochen mit verdünnten Säuren erhält man einen nicht näher untersuchten krystallinischen Körper.

---

[1] Vgl. Sachs, *Experimental-Physiologie* S. 359.
[2] Vogl, *Bot. Zeitg.* 1866 S. 1.
[3] Baeyer, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 5. Bd. S. 1096.

Die Möglichkeit, die Umwandlung der Stärke und Kohlehydrate überhaupt in Glukoside, ätherische Oele, Kohlenwasserstoffe etc., vom chemischen Standpunkt aus zu erklären, beruht auf der Thatsache, dass jene Kohlehydrate sich leicht bei verschiedenen Reactionen in aldehyd- und acetonartige Substanzen aufzulösen im Stande sind. Manche Bestandtheile ätherischer Oele, die selbst Aldehyde sind, können geradezu durch Condensation mehrerer aus dem Kohlehydrat entstandener Aldehydmolecüle gedacht werden, so das Cuminaldehyd in dem sog. römischen Camillenöl (aus den Früchten von *Cuminum Cyminum*) aus Acetaldehyd nach $5(C_2H_4O)-4H_2O = C_{10}H_{12}O$. Durch Condensation eines aus den Kohlehydraten entstehenden Acetons können ferner eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen entstehen, die in die Reihe der aromatischen Substanzen gehören. Die folgende Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Condensationsproducte des Acetons lässt die ausserordentliche Mannichfaltigkeit der hier möglichen Fälle erkennen. Aus dem Aceton entsteht nach Gleichung

1. $2(C_3H_6O)- H_2O = C_6H_{10}O$ Mesityloxyd und das mit diesem isomere Metaceton,
2. $3(C_3H_6O)-2H_2O = C_9H_{14}O$ Phoron[1],
3. $3(C_3H_6O)-3H_2O = C_9H_{12}$ Mesitylen, Phoron-, Cumol und Kohlenwasserstoff BENEDICT's[2],
4. $4(C_3H_6O)- H_2O = C_{12}H_{22}O_3$ Xylitnaphta,
5. $4(C_3H_6O)-3H_2O = C_{12}H_{18}O$ Xylitöl.

Es sind also etwa 8 Condensationsproducte des Acetons[3] bis jetzt bekannt, von denen mehrere der aromatischen Reihe entschieden angehören und ausserdem Eigenschaften besitzen, welche sie natürlich vorkommenden ätherischen Oelen nahe verwandt erscheinen lassen. Das Mesityloxyd ist eine farblose stark nach Pfeffermünze riechende Flüssigkeit, die durch Reduction mit Hülfe von Einfach-Chlorphosphor das Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$ liefert, eine stark nach Terpentinöl riechende, an der Luft verharzende Flüssigkeit. Hierzu kommt noch, dass nicht nur durch Condensation, sondern auch durch andere leicht ausführbare Reactionen aus dem Aceton und seinen Derivaten neue Verbindungen entstehen können. Es gilt das namentlich von der durch BAEYER[4] entdeckten Einwirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Aldehyde bei Gegenwart eines Wasser anziehenden Körpers (concentrirte Schwefelsäure). Bedenkt man, dass jeder Kohlenwasserstoff, mit einem Aldehyd unter diesen Bedingungen zusammengebracht, einen neuen Kohlenwasserstoff erzeugt, der seinerseits bei nochmaliger Einwirkung auf Aldehyd einen zweiten, dritten etc.

[1] Hierunter versteht man ebenfalls mindestens zwei isomere Körper. Das Phoron aus Aceton durch Aetzkalk (identisch mit dem Phoron aus Kamphersäure, vgl. KACHLER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 164. Bd. S. 75) ist nur isomer mit dem Phoron aus Aceton durch Salzsäure. Als drittes Isomeres reiht sich den genannten wahrscheinlich noch das Isophoron an (vgl. BENEDICT, *ibid.* 162. Bd. S. 303).

[2] BENEDICT, *loc. cit.*

[3] Ueber die Condensation höherer Acetone vgl. JACOBSON, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 6. Bd. S. 1430.

[4] BAEYER, *ibid.* 7. Bd. S. 1097.

Kohlenwasserstoff erzeugt, so sieht man, dass hier eine unabsehbare Reihe von Combinationen denkbar ist, deren Resultat an Mannichfaltigkeit die Mannichfaltigkeit der bekannten natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe bedeutend übertrifft. Man kann sich daher kaum des Gedankens erwehren, dass die letzteren einen ähnlichen Weg zu ihrer Entstehung aus den Kohlehydraten einschlagen werden. Die Vorstellung, dass die Kohlehydrate innerhalb des Protoplasmas sich in Aldehyde und Acetone auflösen können, ist nicht allzu gewagt; ebenso zulässig scheint aber der weitere Gedanke, dass durch Wasserentziehung aus den letzteren Condensationsproducte entstehen können, welche in Wechselwirkung mit den vorhandenen Aldehyden treten und auf diese Weise Kohlenwasserstoffe und die ätherischen Oele erzeugen. Die letzteren bestehen zum grossen Theil aus Kohlenwasserstoffen, oder Gemengen dieser mit sauerstoffhaltigen Substanzen. Dass der Anlass, durch welchen die Kohlehydrate in der Pflanze zu dieser Zersetzung disponirt, oder die Acetone und Aldehyde zur Condensation oder gegenseitigen Einwirkung veranlasst werden, unbekannt ist, darf nicht abhalten, nach den Uebergangsgliedern zu fragen, die zwei nachweislich genetisch verknüpfte Substanzen mit einander verbinden. Die Condensation der Acetone, sowie die Verbindung der Condensationsproducte mit den Aldehyden macht nur die Annahme einer wasserentziehenden Kraft nothwendig.

4. Entstehung von Harzen. Die Harze gehören chemisch jedenfalls so verschiedenen Gruppen von Verbindungen an, dass sich kaum etwas Allgemeines über ihre Entstehung sagen lässt. Substanzen, welche die nicht genauer bestimmbaren Eigenschaften der Harze zeigen, erhält man künstlich theils durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen Körpern, theils durch eine eigenthümliche Veränderung der Aldehyde. Da wahrscheinlich in der Natur ebenfalls die als Harze bezeichneten Substanzen sehr verschiedenen chemischen Processen ihre Entstehung verdanken, so müssten die künstlich darstellbaren Harze erst mit den natürlichen besser identificirt sein, ehe man aus der Entstehung des einen einen Rückschluss auf die Entstehung des anderen machen könnte. Für Benzoëharz haben Hlasiwetz und L. Barth[1] die nahe Verwandtschaft mit einem künstlich aus Benzoësäurealdehyd darstellbaren Körper nachgewiesen. Trägt man in Bittermandelöl wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Portionen so lange ein, bis das Gemisch die Consistenz eines breiigen Syrups hat, wobei man jede Erhitzung sorgfältig vermeiden muss, so erhält man nach einiger Zeit eine gelblichbraune Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf dem Wasserbade zu einen in der Wärme weichen, in der Kälte spröden, geruchlosen, kolophoniumähnlichen Harze eintrocknet, das durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser, dem man ein wenig Salzsäure zugesetzt hat, gereinigt werden kann. Es bildet bei gelinder Wärme getrocknet dann ein licht gelbbräunliches, stark elektrisches, fast geschmackloses Pulver, das schon im Wasserbade schmilzt. Die unter I und II angeführten Analysen

[1] Hlasiwetz u. Barth, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 52. Bd. II. Abth. S. 483.

dieses Products ergeben eine Zusammensetzung, die mit der unter III mitgetheilten Analyse des Alphaharzes der Benzoë so nahe übereinstimmt, wie bei solchen Substanzen nur erwartet werden kann:

	I.	II.	III.
C	75,3	74,5	74,2
H	5,1	5,4	6,0
O	19,6	20,1	19,8

Das Bittermandelölharz löst sich nur zum Theil in Aether, die alkoholische Lösung wird von alkoholischer Bleizuckerlösung nicht gefällt. Es giebt bei der trockenen Destillation ein dickes brenzliches Oel und viel Benzoësäure, neben einem kohligen Rückstand. Verschmilzt man es mit Kalihydrat, so entsteht Benzoësäure und Paraoxybenzoësäure, also Producte, die durch die gleiche Reaction auch aus dem natürlich entstandenen Benzoëharz dargestellt werden können. Wie aus einer Vergleichung der Zusammensetzung des reinen Bittermandelöls (C 79,2; H 5,7; O 15,1) mit dem daraus hergestellten Harz hervorgeht, besteht der Process der Verharzung in einer Oxydation.

DIE NACHWEISUNG UND BESTIMMUNG DER STÄRKE.

§ 22.

Die Nachweisung der Stärke gelingt mit Hülfe der bekannten Jodreaction sehr leicht, sobald es sich um grössere Stärkekörner in älteren Zellen handelt. Unter Umständen, in sehr jungem und kleinzelligem Parenchym, ist die Stärke durch alkoholische oder wässrige Jodlösung ohne weitere Vorbereitung nicht zu entdecken. Enthalten die jungen Gewebe kein Chlorophyll, so braucht diese nur darin zu bestehen, dass man möglichst feine Schnitte in starker Kalilauge erwärmt oder längere Zeit darin liegen lässt, dann mit Wasser auswäscht und mit Essigsäure neutralisirt. Man erkennt dann nach Zusatz der Jodlösung entweder aufgequollene blaue Körnchen in dem gelben Plasma oder einen blauen Kleister. Sind die Zellen chlorophyllhaltig, so ist es nothwendig, die betreffenden Pflanzentheile vorher in starkem Alkohol an der Sonne zu bleichen und dann das angegebene Verfahren an möglichst feinen Schnitten anzuwenden.[1]

Zur quantitativen Bestimmung der Stärke bleibt nur der einzige Weg, die Stärke mit Hülfe von Schwefelsäure in Traubenzucker überzuführen und diesen nach einer der später zu erwähnenden Methoden zu bestimmen. Die Umwandlung der Stärke ist eine vollständige, andererseits wird dabei die Entstehung von Zersetzungsproducten vermieden, wenn bestimmte Verhältnisse zwischen den angewandten Substanzmengen und der Säure, der Temperatur und der Dauer des Erhitzens eingehalten

[1] Vgl. Sachs, Pringsheim, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 3. Bd. S. 185; Boehm, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 22. Bd. I. Abthl. S. 479.

werden. Als die vortheilhaftesten Verhältnisse fand W. PILLITZ[1] die folgenden: 1—1,3 Grm. Stärke werden mit circa 40—50 CC saurem Wasser (3 CC verd. Schwefelsäure von 1,160 sp. G. mit destillirtem Wasser auf 1 Liter verdünnt) im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden lang bei 140—145° digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit lässt man die Röhren erkalten, bringt den Inhalt nach dem Oeffnen auf 250 CC und titrirt den Zucker. Die von PILLITZ angegebenen Controllebestimmungen sind ausserordentlich befriedigend.

DIE STÄRKECELLULOSE.

§ 23.

Die sog. Stärkecellulose kann man für sich darstellen mit Hülfe aller derjenigen Mittel, welche die Granulose lösen oder umwandelnd auf dieselbe einwirken. Es sind dies namentlich Säuren und Fermente (vgl. § 20). Man lässt Stärkekörner längere Zeit mit etwa 10—15procentiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen, bis dieselben die für die Stärkecellulose charakteristische Reaction mit Jod zeigen, d. h. sich gelb färben. Salzsäure scheint bei gewöhnlicher Temperatur viel leichter die Granulose auszuziehen als Schwefelsäure. Stärkekörner aus Kartoffeln, welche ich mit verdünnter Schwefelsäure von 15 p. C. (auf 1000 Grm. Stärke 6 Liter Säure) zur Darstellung von Dextrin übergossen hatte, färbten sich mit Jod noch nach ziemlich 2 Jahren zum grossen Theil violet und zeigten sich auch unter dem Mikroskop unverändert, während mit Salzsäure das Ende schon nach etwa $^1/_4$ Jahr erreicht war. Nach FR. SCHULZE[2] wird Stärkecellulose in ausgezeichneter Reinheit dadurch isolirt, dass man Stärkemehl mit einer concentrirten Kochsalzlösung, welche 1 p. C. wasserfreie Salzsäure enthält, bei 60° digerirt (auf 1 Theil Stärke 36—40 Theile Flüssigkeit), bis alles durch Jod sich blau Färbende zersetzt ist, wozu je nach der Stärkeart 2—4 Tage nothwendig sind. Von den von G. DRAGENDORFF[3] nach dieser Methode untersuchten Amylumarten widerstand das Amylum aus Kartoffeln am längsten, minder lange dasjenige aus Weizen, in der kürzesten Zeit war die Extraction des Arrow-Root vollendet.

Von dem Speichelferment als Mittel Granulose auszuziehen, und somit die Cellulose zu isoliren, war früher (vgl. S. 108) schon die Rede. Man kann aber nach W. NAEGELI[4] den sich mit Jod nicht blau färbenden Theil der Stärke auch noch durch andere Fermente isoliren. Wenn man Stärke verkleistert und das klare Filtrat an der Luft stehen lässt, so wird durch den Einfluss der Fäulnisshefe ein Theil der in Lösung befindlichen Substanz in Dextrin und Zucker verwandelt, während der andere sich gleich-

---

[1] PILLITZ, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 11. Bd. S. 54.
[2] SCHULZE, HENNEBERG's *Journal f. Landwirthschaft.* Neue Folge 7. Bd. S. 214.
[3] DRAGENDORFF, *ibid.*
[4] NAEGELI, *Stärkegruppe* S. 45 u. 96.

zeitig in Flocken ausscheidet. Der sich verändernde Theil ist hauptsächlich die Granulose, die ausgeschiedenen Flocken sind nach ihrer Reaction mit Jod für Stärkecellulose zu halten. Man hatte also in der ursprünglichen Lösung von beiden Modificationen. Die Stärkecellulose, die an sich in Wasser unlöslich ist, wird durch die Granulose in Lösung gehalten, fällt aber nach deren Zerstörung aus.

Mit Schwefelsäure und Jod zeigt die Cellulose eine ziemlich rein blaue Farbe, mit Jod allein färbt sie sich schwach rothgelb oder bräunlich, ebenso mit Jod in Jodwasserstoffsäure. Bei der Elementaranalyse fand W. NAEGELI nach Abzug der Asche 44,42 p. C. Kohlenstoff und 6,48 p. C. Wasserstoff. Durch Kochen mit Wasser scheint sich die Stärkecellulose in Granulose umzuwandeln. Werden nämlich die erwähnten, aus der Kleisterlösung sich ausscheidenden Flocken mit Wasser gekocht, so lösen sie sich wieder auf zu einer Lösung, die sich mit Jod, wie Kleisterlösung, rein blau färbt. Scheidet man nun die Substanz, z. B. durch Gefrierenlassen oder durch Abdampfen oder durch Alkohol, aus, so färbt sie sich auch blau, nicht wie vorher gelb. NAEGELI, von dem diese Beobachtung herrührt, erklärt sich dies so, dass durch das Kochen aus der sich gelb färbenden theilweise die sich blau färbende Substanz entsteht, wodurch wieder Lösung erfolgt, weil durch die gebildete Granulose der Rest der sich gelb färbenden Modification aufgelöst wird. Bei der Abscheidung werden dann beide zusammen, wie aus der ursprünglichen Kleisterlösung, ausgeschieden, weshalb durch Jod nun Blaufärbung eintritt. In dieser Beziehung gleicht die Stärkecellulose den mit Jod sich violet färbenden Modificationen der Granulose, die ebenfalls durch Kochen mit Wasser in die blaue Modification übergeführt werden (vgl. S. 101). Nach DRAGENDORFF verwandelt sich die Cellulose bereits durch längere Berührung mit Wasser in eine mit Jod sich bläuende Substanz.

Die Menge der nach der Einwirkung der SCHULZE'schen Flüssigkeit auf Stärke zurückbleibenden Cellulose bestimmte DRAGENDORFF zu 5,7 p. C. bei Kartoffelstärke, 2,3 p. C. bei Weizenstärke, 3,1 p. C. bei Arrow-Root. Diese Zahlen können natürlich nur als Annäherungen gelten, namentlich seit man weiss, dass die Cellulose leicht in Granulose übergeht. Im feuchten Zustand zeigt die Stärkecellulose noch alle äusseren Verhältnisse des ursprünglichen Korns, vorausgesetzt, dass dieses überhaupt bei der Darstellung durch starke Quellung nicht zerstört worden ist. Grösse und Schichtung sind erhalten, freilich sieht das extrahirte Korn nur wie der Schatten des unveränderten soliden Stärkekorns aus. Es ist ein äusserst zartes, feines Gebilde. Getrocknet ist die Stärkecellulose eine harte hornartige Masse, welche mit Wasser nur schwer aufquillt.

DAS INULIN.

§ 24.

Das Inulin wurde bereits 1804 von VALENTIN ROSE bei der Untersuchung der Wurzel von *Inula Helenium* entdeckt. MULDER[1] sprach dann 1838 die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des Inulins und Amylums aus, man schreibt daher auch die Inulinformel $C_6H_{10}O_5$.

Das Vorkommen des Inulins im Pflanzenreich ist ein beschränktes. Mit Sicherheit nachgewiesen ist es nur in den Familien der Compositen, Campanulaceen, Lobeliaceen, Goodeniaceen und Stylideen. In diesen Pflanzen findet sich das Inulin hauptsächlich in den als Reservestoffbehälter fungirenden unterirdischen Achsenorganen, doch ist das Inulin, wie in neuester Zeit G. KRAUS[2] wieder angegeben hat, auch oberirdisch nicht ausgeschlossen. Es findet sich nach dem Genannten sehr reichlich in den fleischigen Stämmen der Cacalien und Kleinien, im holzigen Stamm von Musschia, in den beblätterten Stengeln von *Stylidium suffructicosum*, in dem kriechenden grünen Stengel von *Selliera radicans*, zum Theil sogar in den Chlorophyllzellen der fleischigen Blätter dieser Pflanze und in den Stärkescheiden neben Stärke.

Das Inulin kommt zu gewissen Jahreszeiten sehr massenhaft in den Pflanzen vor. Die diesbezüglichen Angaben sind nicht allzustreng zu nehmen, weil eine eigentliche quantitative Methode zu seiner Bestimmung mangelt, und daher seine Abscheidung aus bestimmten Gewichtsmengen des Rohmaterials und Wägung der einzige Weg dazu ist. Im Allgemeinen scheint der Inulingehalt der betreffenden Organe im Herbst sein Maximum zu erreichen. DRAGENDORFF[3] fand in jüngeren Wurzeln von *Inula Helenium*, die Ende September gesammelt wurden, 44 p. C. Inulin, bezogen auf die bei 100° getrocknete Substanz, in ähnlichen Wurzeln im Mai nur 27,5 p. C. Die Wurzeln von *Taraxacum officinale* enthalten im October 24, im März nur etwa 2 p. C. Die Dahlienknollen enthalten nach DRAGENDORFF bis zu 42 p. C. Inulin im bei 100° getrockneten Zustand, in reifen frischen Knollen fand PRANTL[4] 10,7 p. C.

Nicht bei allen Pflanzen ist indess das Verhältniss so einfach, es treten je nach der Lebensweise bedeutende Verschiedenheiten auf. Nach PRANTL fehlt bei einjährigen Pflanzen das Inulin vollständig. Bei zweijährigen Pflanzen nimmt der Inulingehalt bis zum Schluss des ersten Jahres zu, im zweiten Jahre wieder ab, bis während der Blüthezeit das Inulin vollständig verschwunden ist. Unter den mehrjährigen inulinführenden Pflanzen sind jedenfalls zwei Typen zu unterscheiden. Bei den einen, welche jedes Jahr Blüthen produciren, wird das Inulin jedes Jahr wenigstens theilweise verbraucht und wieder neu gebildet. Bei solchen findet

---

[1] MULDER, BERZELIUS, *Jahresbericht f. Chemie* 18. Bd. S. 327.

[2] KRAUS, *Bot. Zeitg.* 1875 S. 171.

[3] DRAGENDORFF, *Materialien zu einer Monographie des Inulins.* St. Petersburg 1870. S. 6 u. f.

[4] PRANTL, *Neues Repertorium f. Pharmacie* 19. Bd. S. 591.

man daher fast das ganze Jahr hindurch Inulin und zwar im Herbst die grössere Menge; andere scheinen sich durch die Production von Früchten so zu erschöpfen, dass dasselbe Individuum erst wieder nach einigen Jahren blühen kann. Diese enthalten dann zu gewissen Zeiten gar kein Inulin. Bei Cichorium fand PRANTL die Wurzeln der rein vegetativen Exemplare sehr reich an Inulin, während in den Wurzeln von blühenden keine Spur entdeckt werden konnte.

Das Inulin kommt in der Pflanze niemals im festen Zustand, sondern immer im gelösten vor. Derartige in unverletzten Zellen befindliche Inulinlösungen zeigen bei schwacher Vergrösserung eine eigenthümliche Lichtbrechung. Sie sehen aus, als ob sie ein dünnes Oel von hellgelber Farbe enthielten. Es ist dies wahrscheinlich eine Folge ihrer Concentration, die so hoch sein muss, dass hier und da die Lösung geradezu übersättigt zu nennen ist. PRANTL fand, wie oben erwähnt, in reifen Dahlienknollen 10,7 p. C. Inulin und 77,7 p. C. Wasser. Bedenkt man nun, dass ein Theil dieses Wassers den Membranen und nicht dem Zellsaft angehört, so ist es offenbar schon eine allzugünstige Annahme, wenn man auf 1 Thl. Inulin 7 Thle. Wasser rechnet, ein Verhältniss, welches das zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nothwendige Verhältniss zwischen Wasser und Inulin weit überschreitet. Es muss daher die Frage aufgeworfen werden, unter welchen Bedingungen so hoch concentrirte Lösungen in der Pflanze entstehen und bestehen können. Hierauf soll später bei den Lösungsverhältnissen zurückgekommen werden.

Zur Darstellung des Inulins wendet man am besten Dahlienknollen an. Das praktischste Verfahren ist nach PRANTL das folgende: Die zerriebenen Knollen werden mit etwa dem gleichen Volumen Wasser zum Sieden erhitzt, zweckmässig setzt man diesem etwas kohlensauren Kalk zu, um die nie fehlende organische Säure zu binden. Das Auskochen wird mit erneuten Portionen Wasser so lange fortgesetzt, bis eine Probe des Decocts durch Alkohol nicht mehr getrübt wird. Die einzelnen Abkochungen, welche durch das geronnene Eiweiss immer getrübt sind, lässt man durch Stehen sich klären, filtrirt sie möglichst rasch und dampft das Filtrat ein, bis sich auf der Oberfläche eine Haut bildet. In ungefähr 24 Stunden gesteht die Flüssigkeit zu einem dicken bräunlich gefärbten Brei. Verdünnt man denselben, so bleibt das Inulin ungelöst und setzt sich bald als gelblich weisses Pulver ab. Zur weiteren Reinigung löst man diesen Bodensatz in viel heissem Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und dampft wieder ein. Das nun ausgeschiedene Inulin wird so lange mit Wasser, dem man zur Vermeidung allzugrosser Verluste etwas Alkohol zusetzt, ausgewaschen, bis es ganz weiss und auch die Waschflüssigkeit ganz farblos ist. Das Trocknen des Präparats geschieht in einer Porcellanschale anfangs bei ungefähr 50°, bis das Inulin in ein feines Pulver verwandelt ist, erst dann steigert man die Temperatur auf 120° und lässt über Schwefelsäure erkalten. Erhitzt man das feuchte Inulin zu rasch, so wird es in eine gummiartige, schwer zu pulvernde Masse verwandelt.

Nach DRAGENDORFF ist namentlich in solchen Fällen, wo in den zu verarbeitenden Pflanzentheilen neben Inulin viel Schleim vorkommt

die Anwendung von Bleiessig zu empfehlen. Der durch Auskochen bereitete und heiss filtrirte Auszug wird mit diesem Salz gefällt, das vom Bleiniederschlag Abfiltrirte wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach dem Filtriren eingedampft, bis Häutchen entstehen, worauf mit Alkohol gefällt wird.

Das Inulin ist ein krystallinischer Körper. Die Krystallindividuen sind indess bis jetzt noch nicht isolirt beobachtet worden, sondern immer zu kugligen Aggregaten vereinigt, die von SACHS[1] mit dem Namen Sphärokrystalle bezeichnet worden sind. Die einzelnen Inulinkrystalle sind vermuthlich nadelförmig, bei ihrer Abscheidung aus der Lösung gruppiren sich jedenfalls viele um einen gemeinsamen Mittelpunkt und strahlen von dort nach allen Seiten aus, so dass ein kugelförmiges Gebilde zu Stande kommt. Die einzelnen Individuen, aus denen dieses zusammengesetzt ist, lassen sich unter dem Mikroskop noch an der Streifung erkennen, die von dem Mittelpunkt der Kugel nach der Peripherie geht, und die offenbar als Lücken zwischen den einzelnen Krystallen zu deuten ist.

Stellt man das Mikroskop auf die Oberfläche der Inulinkugel ein, so bemerkt man sehr deutlich eine siebförmige Punktirung, die die Endigung dieser zwischen den einzelnen Krystallen befindlichen Kanäle vorstellt. Ausser dieser radiären feinen Streifung zeigen die Inulin-Sphärokrystalle hier und da noch eine concentrische Schichtung, die vielleicht dadurch zu Stande kommt, dass über eine Schicht concentrisch orientirter Inulinkrystalle eine zweite, dritte etc. sich abgesetzt hat. Endlich finden sich an den meisten Inulinkugeln noch Risse, welche mit denen der Amylumkörner viel Aehnlichkeit haben, sie gehen ebenfalls wie die Streifen vom Centrum aus, sind aber viel breiter und finden sich nur in geringer Anzahl. Durch gelindes Drücken kann man solche Risse hervorrufen, wird der Druck vermehrt, so zerfallen die Kugeln in eben so viel Sectoren als Risse vorhanden sind. Grössere Sectoren zerfallen dann wieder in kleinere, endlich findet jedoch Zerfallen in unregelmässige Fragmente statt.

Die Inulinkugeln treten selten isolirt auf, gewöhnlich sind mehrere mit einander verwachsen, so dass jeder Kugel das entsprechende Segment fehlt. Wie bei allen krystallinischen Körpern hängt die Grösse der Krystalle auch beim Inulin von der Geschwindigkeit ab, mit der sie sich aus der Lösung abscheiden. Bei langsamer Abscheidung aus wässriger Lösung erhielt SACHS Sphärokrystalle bis zu 60 Mikromillim. Durchmesser. Sehr schöne und grosse Inulinkrystalle erhält man auch nach dem Genannten, wenn man verdünnte wässrige Lösungen mit Alkohol von 90 p. C. vorsichtig überschichtet. Es bildet sich dann an der Grenze beider Schichten sehr bald ein dicker weisser Schlamm, durch diesen diffundirt der Alkohol hinab und am Boden setzt sich dann nach einiger Zeit krystallinisches Inulin ab, das fest am Glase haftet.

---

[1] SACHS, *Bot. Zeitg.* 1864 S. 79. Der Name Sphärokrystalle war ursprünglich von C. NAEGELI für kugelförmige von ihm in *Acetabularia mediterranea* aufgefundene und von ihm später für Inulin erklärte Gebilde eingeführt worden. Diese Substanz besteht indess nach PRANTL (*loc. cit.* S. 586) nicht aus Inulin. Das Vorkommen von Sphärokrystallen bei anderen chemischen Verbindungen ist übrigens durchaus nicht so selten. Rotheisenstein und Brauneisenstein sind naheliegende Beispiele aus dem Mineralreich.

Das spec. Gewicht des Inulins bestimmte DRAGENDORFF zu 1,47. Das Inulin ist doppeltbrechend und behält diese Eigenschaft auch nach dem Zerbrechen in regelmässige Stücke, sie kann also nicht von mechanischer Spannung herrühren. Jodlösung dringt in die Kanäle der Sphärokrystalle ein und erzeugt eine Färbung, welche der Lösung allein angehört, eine Anhäufung und Einlagerung des Jods in die Substanz findet nicht statt.

Das Inulin ist sehr hygroskopisch. Lufttrockenes Inulin enthält ungefähr 10—11 p. C. Feuchtigkeit, was nahe der Formel $C_6H_{10}O_5,H_2O$ entsprechen würde, es ist indess wahrscheinlicher, dass dieses Wasser einfach als hygroskopisches und nicht als chemisch gebundenes anzusehen ist. Mit flüssigem Wasser in Berührung gebracht, zeigt sich das Inulin seiner krystallinischen Natur entsprechend nicht quellungsfähig, wohl aber porös, wie Tuffstein. Bei genügendem Wasserzusatz erfolgt Lösung einfach durch Abschmelzen von aussen nach innen fortschreitend. In kaltem Wasser ist das Inulin fast unlöslich zu nennen, dagegen steigt seine Löslichkeit ganz auffallend mit höherer Temperatur. Nach PRANTL[1] enthalten

100	C.-C.	bei	0°	gesättigte	Lösung	0,01	Grm.	Inulin
„	„	„	14°	„	„	0,02	„	„
„	„	„	30°	„	„	0,27	„	„
„	„	„	60°	„	„	1,57	„	„
„	„	„	80°	„	„	4,00	„	„
„	„	„	100°	„	„	36,50	„	„

Nach diesen Bestimmungen liegt also die zur Lösung günstigste Temperatur zwischen 80 und 100°, während nach SACHS[2] und DRAGENDORFF[3] das Inulin bereits in Wasser von 50—55° leicht löslich wird. Beim Erkalten scheidet sich Inulin ab, aber nicht so stark, als es nach der Theorie sein sollte. Die Lösung verhält sich also wie eine sogenannte übersättigte Lösung. Bei vorsichtiger Operation können sich ziemlich concentrirte Lösungen längere Zeit klar erhalten. Eine solche, die etwa 8—10 p. C. Inulin enthielt, sah SACHS 9 Tage, eine zweite, die etwa halb so viel enthielt, 76 Tage klar bleiben, beide waren in Glasgefässen, die zur Abhaltung fester Körper aus der Luft mit dichten Baumwollenpfropfen verschlossen waren, vor Erschütterung geschützt, aufbewahrt worden. Eine andere Inulinlösung, die ungefähr 3—4procentig war, konnte über Schwefelsäure bis auf $^1/_6$ eingedampft werden, ohne dass die Flüssigkeit sich trübte, nur an dem Verdunstungsrande fand sich eine 2—3 Millim. breite Schicht von krystallinischem Inulin. Ebenso liess DRAGENDORFF 30 Grm. einer heiss bereiteten Inulinlösung in einem mit Baumwolle verschlossenen Gefäss 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen, ohne den Beginn der Krystallisation zu beobachten, als dann der Baumwollenverschluss entfernt wurde, trat sehr bald krystallinische Abscheidung ein.

Zur Erhaltung des gelösten Inulins in der Lösung trägt jedenfalls

[1] PRANTL, *Neues Repertorium f. Pharmacie* 19. Bd. S. 530.
[2] SACHS, *loc. cit.* S. 78.
[3] DRAGENDORFF, *Monographie des Inulins* S. 56.

wie PRANTL gefunden hat, eine geringe Menge von Zucker bei, welche beim Kochen sich aus dem Inulin bildet. DRAGENDORFF und Andere nehmen zur Erklärung der Erscheinung die Existenz zweier Inulinmodificationen an, von denen die eine krystallinisch und schwerlöslich, die andere amorph und leicht löslich ist. Erstere verwandelt sich in letztere durch Erwärmen mit Wasser auf 50—55°, ohne sich aber mit Wasser chemisch zu verbinden, umgekehrt geht die letztere in die erstere durch Berührung mit festen Körpern über. Vermeidet man diese Berührung, so kann man das amorphe Inulin als gummöse Masse erhalten, die sich in ausgekochtem Wasser ziemlich leicht löst. DRAGENDORFF erhielt durch Behandlung eines solchen gummösen Rückstandes, der durch vorsichtiges Eindampfen einer Inulinlösung in filtrirter Luft erhalten worden war, mit reinem kalten Wasser eine Lösung, die 3,96 p. C. gelöst enthielt. Aber schon nach kurzer Berührung mit dem staubfreien Wasser schien ein Theil des Inulins krystallinisch körnig zu werden. Ob die Masse wirklich amorph war oder nur etwa aus dichtgedrängten Inulinkugeln bestand, liess sich natürlich nicht entscheiden, da die zur mikroskopischen Besichtigung nothwendigen Operationen das amorphe Inulin sofort in die krystallinische Modification umgewandelt haben würden. Solche hornartige Inulinmassen, die PRANTL mikroskopisch untersuchte, bestanden in der That aus sehr dichtgedrängten Sphärokrystallen, die keine Luft zwischen sich einschlossen. Sie wurden indess von Wasser nur schwach angegriffen, während das amorphe Inulin DRAGENDORFF's verhältnissmässig in Wasser leicht löslich war. — Zur Erklärung des Bestehens der natürlichen in den Pflanzen vorkommenden Inulinlösung von hoher Concentration bleibt schliesslich die Annahme dieser leicht löslichen Modification der einzige Ausweg. Zucker, welcher die Löslichkeit des Inulins befördert, ist gerade zu der Jahreszeit, wo der Inulingehalt am grössten ist, nicht vorhanden, und Pflanzensäuren beeinflussen die Löslichkeit nicht im Geringsten, sobald sie nicht chemisch umändernd wirken.

Die Inulinlösung ist diffusionsfähig. Sie dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach links. DRAGENDORFF fand das Rotationsvermögen zu — 34,42° für den gelben Strahl. Die Lösung wird durch Alkohol gefällt. In verdünnten Säuren löst sich das Inulin schon in der Kälte leicht auf, es lässt sich aber aus der Lösung in unverändertem Zustand nicht wieder abscheiden, weil es jedenfalls rasch zum Theil in Zucker übergeht. Von Kupferoxyd-Ammoniak wird das Inulin gelöst. Nach PRANTL wird dabei zuerst die concentrische Schichtung sehr deutlich, sowie auch die radiäre Streifung stärker hervortritt. Hiernach erfolgt eine langsame Auflösung und zwar immer von aussen her. Eine Fällung des Inulins aus dieser Lösung ist nicht möglich, auf Zusatz von Wasser oder Essigsäure erfolgt nicht die geringste Trübung, es ist daher wahrscheinlich, dass das Inulin durch das Reagens sehr rasch verändert wird.

Die Verbindungen des Inulins sind nur wenig bekannt. Barytlösung erzeugt in der Inulinlösung einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss derselben löslich ist und daher erst dann bleibend wird, wenn das Barytwasser überschüssig ist. Die Verbindung lässt sich durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreien, und das Filtrat von

dem Bariumcarbonat setzt nach einiger Zeit einen Niederschlag ab, der äusserlich den Sphärokrystallen des Inulins fast vollständig gleicht. Nach PRANTL hat man es in diesem Fall mit einer Barytverbindung des Inulins zu thun, die in ganz ähnlichen Formen krystallisirt, wie das reine Inulin. Die Sphärokrystalle des Inulinbaryts sind etwas gelblich, besitzen eine deutliche concentrische Schichtung und sind meist zu Ketten verbunden. Bei vorsichtigem Erhitzen veraschen sie ohne Formveränderung. Ueber die Formel dieser Verbindung ist nichts Näheres bekannt. Durch neutrales oder basisches essigsaures Bleioxyd wird das Inulin nicht gefällt, ammoniakalische Bleilösung giebt Niederschläge unbekannter Zusammensetzung.

Verbindungen des Inulins mit Essigsäure haben FERROUILLAT und SAVIGNY[1] und SCHUETZENBERGER[2] durch Erhitzen von Inulin mit Essigsäureanhydrid und Eisessig, oder mit Anhydrid allein dargestellt. Die Erstgenannten erhielten hierdurch Acetylverbindungen bis zu $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$, SCHUETZENBERGER beschreibt nur ein Triacetylinulin $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Diese Verbindungen sind schlecht charakterisirt. Es ist fraglich, ob sie genau genommen noch als Inulinderivate anzusehen sind, da möglicherweise die Behandlung mit Säure nicht blos substituirend eingewirkt haben wird. Durch Verseifen seiner Verbindung mit Natronlauge erhielt SCHUETZENBERGER einen weissen in Wasser unlöslichen und über 100° schmelzenden Körper, der nicht weiter untersucht wurde.

Das Inulin erleidet sehr leicht Umwandlungen, wobei als eins der nächsten Producte Laevulose entsteht. Schon durch Kochen mit Wasser entsteht ein FEHLING'sche Lösung reducirender Körper in geringer Menge. Ungleich leichter vollzieht sich nach DRAGENDORFF der Uebergang des gelösten Inulins in Zucker bei Zuhülfenahme verstärkten Druckes, indem man die Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt (vgl. § 25). Am schnellsten wirkt natürlich Kochen mit verdünnten Säuren. Die Umwandlung geht sehr rasch, viel rascher als die entsprechende des Amylums, vor sich, und die Menge des entstandenen Zuckers entspricht der nach der Theorie sich berechnenden. Dieser Process würde sich daher zur quantitativen Bestimmung des Inulins anwenden lassen. Nach DRAGENDORFF hätte man hierzu das Inulin mit dem 100fachen Gewicht einer 5—6 pro mille Schwefelsäure 1—2 Stunden im Wasserbade zu digeriren, oder höchstens 30 Minuten lang zu kochen[3].

Durch Oxydationsmittel wird das Inulin leicht angegriffen. Salpetersäure giebt Oxalsäure und vermuthlich Zuckersäure, keine Schleimsäure. Kocht man Inulinlösung mit FEHLING'scher Kupferlösung, so entsteht eine geringe röthliche Trübung, eine Reaction, die nach PRANTL indess nicht dem Inulin selbst, sondern den bei Herstellung der wässrigen Lösung sich bildenden Spuren von Zucker zuzuschreiben ist. Löst man das Inulin sogleich in der Kupferlösung unter Erwärmen auf, so tritt auch

---

[1] FERROUILLAT u. SAVIGNY, *Compt. rend.* 68. Bd. S. 1571.
[2] SCHUETZENBERGER, *ibid.* S. 814.
[3] DRAGENDORFF, *Monographie des Inulins* S. 103.

nicht die geringste Trübung ein. Fermente, wie Speichel, Diastase, Hefe wirken, wenn überhaupt, nur höchst schwach auf das Inulin ein. Lässt man dagegen Inulinlösung längere Zeit mit wenig Wasser bei Sommertemperatur in Berührung, so tritt Fäulniss ein, wobei sich ein widriger Geruch nach verschiedenen Fettsäuren entwickelt.

Das Inulin schmilzt bei 165° zu einer dickflüssigen, etwas braungefärbten Masse, die beim Erkalten gummiähnlich wird. Durch Auflösen in kaltem Wasser, Versetzen mit Alkohol und Filtriren wird aus derselben unverändertes Inulin abgeschieden, die gelöst bleibende Substanz erhält man beim Verdampfen als spröden, gummiartigen, sehr süss schmeckenden Rückstand. Derselbe ist in kaltem Wasser, sowie in 90procentigem Alkohol leicht löslich, hat ein Rotationsvermögen von — 35,94° und reducirt die FEHLING'sche Flüssigkeit nicht. Die Substanz besitzt die Formel $C_6H_{10}O_5$ und wird als Pyroinulin bezeichnet. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Inulin vollständig unter Verbreitung eines caramelartigen Geruchs.

Zur Nachweisung des Inulins giebt es bis jetzt kein anderes Mittel, als seine Abscheidung in der charakteristischen Gestalt. Soll dieselbe im Pflanzengewebe geschehen, so legt man nach SACHS[1] den frischen Schnitt in 90procentigen Alkohol, nimmt ihn nach etwa 5—10 Minuten wieder heraus, lässt ihn einige Zeit in kaltem Wasser liegen, und beobachtet, ob sich Sphärokrystalle mit den charakteristischen Streifen und Rissen abgeschieden haben. Viel schönere und grössere Formen erhält man, wenn man grössere Stücke von inulinhaltigen Pflanzentheilen in Alkohol einige Tage, Wochen oder Monate liegen lässt. Die Abscheidung des Inulins in den im Innern dieses Stückes liegenden Zellen ist hier eine viel langsamere, wegen der Langsamkeit, mit welcher der Alkohol hineindringen kann. Diese Methode lässt indess den Ort, wo das Inulin in der Pflanze vorkommt, unentschieden, weil durch das Eindringen des Alkohols die Inulinlösung in der Pflanze in andere Zellen getrieben werden kann, ehe sie gefällt wird. Kommt es daher darauf an, genau die inulinhaltigen Zellen kennen zu lernen, so ist nach PRANTL das Trocknen der betreffenden Pflanzentheile zu empfehlen. Hierbei scheidet sich das Inulin ebenfalls in charakteristischen, leicht erkennbaren Formen ab. Um Verwechslung mit anderen gleichfalls in Sphärokrystallen sich abscheidenden pflanzlichen Stoffen zu vermeiden, ist indess eine nähere chemische Untersuchung nicht zu umgehen. Das Verhalten zu kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Säuren und Kupferlösung kann hierzu benutzt werden.

[1] SACHS, *Bot. Zeitg.* 1864 S. 85.

DAS METINULIN UND LAEVULIN.

§ 25.

Es ist bereits erwähnt worden, dass das Inulin sehr leicht durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Laevulose übergeht. Bei diesem Process bilden sich indess, ähnlich wie bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker, Zwischenproducte, welche man als Metinulin und als Laevulin bezeichnet hat. Das Metinulin ist das dem Inulin am nächsten stehende Product, es wird nach DRAGENDORFF[1] erhalten durch kürzeres Erwärmen des Inulins mit Wasser im geschlossenen Gefäss. Man erhitzt möglichst reines Inulin im Autoclaven mit 5—6 Theilen Wasser etwa 10 Stunden lang auf 100°, fällt dann mit 3 Vol. Weingeist von 85 p. C. Tr. und zieht den Niederschlag, nachdem er hinreichend durch Weingeist von 50 p. C. ausgesüsst ist, mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus, durch welches das Metinulin in Lösung geht. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt dieser Stoff als gummöser, stark hygroskopischer Rückstand. Warmes Wasser, namentlich aber Kochen mit Wasser lassen das Metinulin sehr rasch in Zucker übergehen. Das Verhalten seiner Lösung ist im Ganzen demjenigen der Inulinlösung ähnlich. Barytwasser liefert einen Niederschlag, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd fällen nicht. Als unterscheidende Merkmale von dem Inulin giebt DRAGENDORFF an, dass die Metinulinlösung Metallsalze leichter zu reduciren im Stande sei. FEHLING'sche Flüssigkeit wird etwas leichter noch reducirt, als durch Inulin. Ebenso werden Silber- und Palladiumnitrat durch die Metinulinlösung in 24 Stunden etwas reducirt. Diese Unterschiede sind höchst geringfügig, DRAGENDORFF giebt sogar die Möglichkeit zu, dass sein Metinulin noch durch amorphes Inulin verunreinigt gewesen sei.

Als Zwischenproduct zwischen Inulin und Laevulose hat man zweitens das sog. Laevulin anzusehen, welches sich von dem Inulin und Metinulin durch seine grössere Löslichkeit in verdünntem Alkohol unterscheidet. Es bleibt daher bei der eben beschriebenen Darstellung des Metinulins zum grössten Theil in Lösung, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit mit Alkohol gefällt wird. Zur Darstellung des Laevulins erhitzt man nach DRAGENDORFF[2] am besten Inulin mit 4 Theilen Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° 40—50 Stunden lang. Man trennt das Metinulin und unzersetzte Inulin durch Zumischen von 3 Vol. Alkohol von 85—88° ab, filtrirt nach 24—48 Stunden, destillirt, bis aller Weingeist und etwa die Hälfte des ursprünglich zugegebenen Wassers verdunstet ist, und mischt den Rückstand mit 5—6 Vol. absoluten Alkohol. Der Niederschlag muss zur Entfernung des eingeschlossenen Zuckers in möglichst wenig Wasser gelöst und nochmals durch absoluten Alkohol gefällt werden. Es ist nicht räthlich, das Laevulin in Wasser zu lösen und die

---

[1] DRAGENDORFF, *loc. cit.* S. 79.
[2] DRAGENDORFF, *ibid.* S. 83.

Lösung einzudampfen, weil sonst ein Theil desselben sich in Laevulose verwandelt. Das Laevulin ist eine weisse krümliche Masse, die zunächst geschmacklos ist, nach einiger Zeit auf der Zunge aber einen süssen Geschmack hervorbringt. In kaltem Wasser ist es zu einer nicht schleimigen Flüssigkeit löslich, gegen polarisirtes Licht ist die Lösung indifferent. Der Name Laevulin ist daher eigentlich durchaus unpassend und höchstens durch die dem Dextrin analoge Stellung des Laevulins zwischen Inulin und Laevulose zu entschuldigen. Das Laevulin geht sehr leicht in Laevulose über. Seine Formel lässt sich wahrscheinlich gleichfalls durch $C_6H_{10}O_5$ ausdrücken. Es reducirt alkalische Kupferlösung nicht sofort, sondern erst nach Kochen mit Wasser oder Säuren und unterscheidet sich durch diese Eigenschaft, sowie durch sein Verhalten zum polarisirten Licht von dem später zu besprechenden Laevulosan, dem es sonst sehr ähnlich ist.

Das Laevulin kommt auch in der Pflanze vor. E. P. DUBRUNFAUT[1], sowie G. VILLE und H. JOULIE[2] fanden in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, die im Frühjahr geerntet waren, eine optisch inactive, gummiartige Substanz von den Eigenschaften des künstlich herstellbaren Präparats. Wenn übrigens das letztere als Uebergangsglied zwischen Inulin und Laevulose angesehen werden muss, so muss das natürliche Vorkommniss noch eine andere Verwendung finden, wenigstens ist der neben dem Laevulin in den Knollen von Helianthus vorkommende Zucker keine Laevulose, sondern Synanthrose (vgl. diese).

DIE CELLULOSE.

§ 26.

Von einem Vorkommen der Cellulose braucht insofern nicht die Rede zu sein, als diese die Membranen der Zelle bildende chemische Verbindung eben überall im Pflanzenreich vorkommt. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausdrücken. Die dieser Formel genau entsprechende Zusammensetzung zeigt die Cellulose indess wohl niemals, wenn sie in unvorbereitetem Zustand der Analyse unterworfen wird, weil sie in der Natur höchst selten in chemisch ganz reinem Zustand vorkommt. Abgesehen von den Verunreinigungen, welche die Cellulose dadurch erfährt, dass sie selbst theilweise in andere Verbindungen übergeht, die mit der unverändert bleibenden Cellulose in der Membran innig gemengt vorkommen, sind es namentlich auch Einwanderungen fremdartiger Stoffe aus dem Zellinhalt in die Cellulosemembranen, welche ihre Verunreinigung bewirken. Diese fremdartigen Stoffe sind besonders stickstoffhaltige Verbindungen und vor Allem Aschenbestandtheile, welche fast ausnahmslos keiner Cellulosemembran fehlen. Nach HOFMEISTER[3]

[1] DUBRUNFAUT, *Compt. rend.* 64. Bd. S. 764.
[2] VILLE u. JOULIE, *Bulletin de la Soc. chim.* [2] 7. Bd. S. 262.
[3] HOFMEISTER, *Pflanzenzelle* S. 241.

hinterlassen nur sehr jugendliche Zellwände beim Verbrennen keine Asche. Werden zarte Durchschnitte von Vegetationspunkten nach sorgfältigem Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und reinem Wasser vorsichtig geglüht, so verbrennen die Zellwände der im raschesten Wachsthum und intensivster Zellvermehrung begriffenen Stellen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Aber schon die etwas gestreckten, indess bei Weitem noch nicht ausgewachsenen Zellen in der Nähe des Vegetationspunktes lassen nach dem Glühen unverbrennliche Substanz zurück, die bei vorsichtiger Operation membranartigen Zusammenhang und Form zeigt.

Fast reine Cellulose stellen schwedisches Filtrirpapier und Baumwolle dar. In dem ersteren fand Fr. Schulze[1] 44,2—44,0 p. C. Kohlenstoff und 6,4—6,3 p. C. Wasserstoff, was mit den aus der Celluloseformel sich berechnenden Werthen ziemlich nahe übereinstimmt.

Innerhalb der Pflanze bildet sich die Cellulose aus anderen Kohlehydraten, Stärke oder Zucker, welche in das Protoplasma aufgenommen werden und sich aus diesem wieder in Gestalt einer zusammenhängenden Membran abscheiden. Ob dies direct geschieht oder nach tieferer Zersetzung ist früher besprochen (vgl. § 21). Die Methoden zur Darstellung der Cellulose aus dem natürlich vorkommenden Material richten sich nach dem Grad und der Art der Verunreinigung desselben. Nähere Angaben können an dieser Stelle unterlassen werden, weil im Verlauf der Darstellung vielfach auf diese Reinigungsmethoden eingegangen werden muss.

Die Cellulose ist eine geruch- und geschmacklose Substanz, je nach der Muttersubstanz, aus der sie dargestellt worden ist, seidenglänzend oder eine hornartige Masse bildend, von dem spec. Gewicht 1,25—1,45. Sie ist sehr hygroskopisch, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und anderen sog. indifferenten Lösungsmitteln. Das einzige bekannte Lösungsmittel der Cellulose ist, wie Ed. Schweizer[2] 1857 fand, das Kupferoxyd-Ammoniak. Zur Darstellung dieses Reagens sind ausserordentlich viel Vorschriften gegeben worden. Man verwendet entweder metallisches Kupfer oder Kupferoxyd zur Lösung in Ammoniak. Nach W. Knop[3] erhält man eine sehr wirksame Flüssigkeit, wenn man Kupferspäne mit Wasser übergiesst, dem man einige Tropfen Platinchlorid hinzufügt. Nachdem sich das Kupfer mit einer Schicht Platin bedeckt hat, giesst man das Wasser ab und ersetzt es durch Ammoniak, womit man das Gefäss offen stehen lässt. E. Peligot[4] und R. Boettger[5] lassen starkes Ammoniak und Luft abwechselnd auf Kupferspäne einwirken, indem sie die letzteren in eine längere, unten verschliessbare Röhre bringen, das Ammoniak darauf giessen, nach einigen Minuten wieder ablaufen lassen und diese Operation mit derselben Flüssigkeit so lange wiederholen, bis eine tiefblaue mit Kupferoxyd völlig gesättigte Flüssigkeit entstanden ist. Schneller als nach diesen Verfahrungsweisen erhält man das Reagens

---

[1] Schulze, *Chem. Central-Bl.* 1857 S. 321.
[2] Schweizer, *Journ. f. prakt. Chemie* 72. Bd. S. 109.
[3] Knop, *Chem. Central-Bl.* 1859 S. 463.
[4] Peligot, *ibid.* 1859 S. 463.
[5] Boettger, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 14. Bd. S. 195.

nach einem Vorschlag C. NEUBAUER's[1]. Derselbe benutzt ein Kupferoxydhydrat, welches bei Gegenwart von Salmiak aus Kupfervitriollösung mit Natronlauge gefällt wird. Der zuerst durch Decantation, zuletzt auf dem Filter gründlichst ausgewaschene Niederschlag wird feucht unter Wasser aufbewahrt. Zur Darstellung der Lösung giebt man zu überschüssigem Ammoniak von dem aufgeschüttelten Kupferoxyd so lange, als sich letzteres noch löst.

Bringt man in eine solche auf die eine oder andere Weise hergestellte Flüssigkeit Baumwolle oder Papier, so nimmt dasselbe eine gallertartige Beschaffenheit an, die Fasern gehen auseinander und verschwinden und nach einigem Durcharbeiten hat sich das Ganze in eine schleimige Flüssigkeit verwandelt, die sich, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, auch filtriren lässt. Uebersättigt man die filtrirte Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt ganz das Aussehen von frisch gefälltem Thonerdehydrat besitzt und aus unveränderter Cellulose besteht. Beim Trocknen dieses Niederschlags erhält man eine hornartige, durchscheinende, graubraune und spröde Masse, welche äusserlich Aehnlichkeit mit getrocknetem Kleister besitzt, und zerrieben ein gelblich braunes Pulver giebt, auch wenn die Temperatur beim Trocknen nicht über 100° stieg. Ein besseres Resultat wird erhalten, wenn man über die Celluloselösung Alkohol von 80 p. C. giesst und dann allmählich die beiden Flüssigkeiten durch Umrühren mit einem Glasstab mischt. Dabei scheidet sich die Cellulose in Form einer fadenartigen, weissen Masse ab, die sich dem Glasstab anhängt, wie das Fibrin beim Schlagen des Blutes. Sie wird mit Wasser abgespült, in einer Reibschale möglichst vertheilt und sodann mit immer erneuter, verdünnter Salzsäure so lange erwärmt, bis keine Spur von Kupfer mehr in ihr nachweisbar ist. Das Auswaschen der von Kupfer befreiten Cellulose geschieht verhältnissmässig leicht. Sie wird zuletzt auf einer Glasplatte im Vacuum getrocknet und bildet dann eine farblose, durchscheinende, im Ansehen dem arabischen Gummi ähnliche Masse, welche gerieben ein vollkommen weisses Pulver giebt. O. L. ERDMANN[2] hat eine so dargestellte Cellulose analysirt und gefunden, neben 0,11 p. C. Asche

	I	II	III	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
Kohlenstoff	44,13	44,21	43,80	44,44
Wasserstoff	6,26	6,26	6,24	6,17
Sauerstoff	49,61	49,53	49,96	49,38

Diese Resultate stimmen mit der Formel der Cellulose sehr befriedigend überein.

Nicht bloss durch starke Mineralsäuren, auch durch Kohlensäure wird die Cellulose aus der Lösung in Kupferoxyd-Ammoniak gefällt. Aber auch ganz indifferente Zusätze haben häufig denselben Erfolg, z. B. Zusatz von Zucker, Kochsalz nach mehrtägigem Stehen, ja sogar von Wasser allein. Verdünnt man eine klare Celluloselösung mit vielem Wasser und

[1] NEUBAUER, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 14. Bd. S. 196.
[2] ERDMANN, *Journ. f. prakt. Chemie* 76. Bd. S. 385.

lässt die Lösung längere Zeit, etwa 8—10 Tage, in gut verschlossenen Gefässen stehen, so findet man die ganze Cellulose so vollkommen als Bodensatz ausgeschieden, dass die darüberstehende blaue Flüssigkeit keine Spur mehr davon aufgelöst enthält und bei Zusatz überschüssiger Salzsäure völlig klar bleibt. Aus diesem Verhalten hat nun namentlich O. L. ERDMANN den Schluss gezogen, dass die Cellulose in dem Kupferoxyd-Ammoniak nicht eigentlich sich löse, sondern in diesem nur im Zustand äusserst feiner Vertheilung sich befinde. Diese Ansicht ist trotzdem nicht richtig, wie aus einem Diffusionsversuch CRAMER's[1] hervorgeht. Derselbe verschloss eine Glasröhre von 12 Millim. Weite mittels einer Membran von *Caulerpa prolifera*, der grössten einzelligen Pflanze, füllte sie theilweise mit Wasser und stellte sie in ein Becherglas mit der fraglichen Celluloselösung in der Weise, dass das Niveau in der Röhre etwa 3 Centim. höher stand, als die blaue Flüssigkeit in dem äusseren Gefässe. Nach 2 Tagen war die Flüssigkeit am Grund der Röhre intensiv blau gefärbt, oben noch farblos, das Niveau merklich gesunken. Die Flüssigkeit wurde ausgegossen und mit Salzsäure versetzt, wodurch ein voluminöser Niederschlag von Cellulose entstand. Um sich nun zu überzeugen, dass das Sinken des Niveaus die Folge eines diosmotischen Austausches, nicht blos einer kleinen Oeffnung in der Membran war, stellte CRAMER mit der gleichen Röhre den umgekehrten Versuch an. Er füllte die Röhre mit der concentrirten Baumwollelösung, das äussere Gefäss mit Wasser, so jedoch, dass auch diesmal die Flüssigkeit in dem inneren Rohr höher stand, als in dem äusseren Gefäss. Nach 24 Stunden war die äussere Flüssigkeit deutlich blau gefärbt und die Flüssigkeit in der Röhre um 1 Centim. gestiegen. Sie stieg in den folgenden 10 Stunden noch um weitere 3 Millim. In beiden Fällen fand also diosmotischer Austausch statt; es beweist dies, dass die Lösung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak eine wahre Lösung im eigentlichen Sinne ist.

In der Natur finden sich nur wenig Membranen, welche sich direct ohne weitere Vorbereitung in Kupferoxyd-Ammoniak lösen. Solche sind: Das Perisperm von Phytelephas[2], die Spiralfasern von Collomia-Samen, die Bastfasern des Leins und zwar schon die rohe Faser. Die rohen Bastzellen des Hanfes und die rohe Baumwolle sind zum grösseren Theil löslich; die äusserste Cuticularschicht der Zellmembran widersteht bei ihnen der Auflösung und bleibt zurück. Die übrigen in dieser Beziehung geprüften Membranen färben sich entweder nur mit dem Reagens, so dass die Membran intensiver gefärbt erscheint, als die Flüssigkeit, oder sie quellen darin auf, wobei sie entweder farblos bleiben können oder sich färben, oder endlich es zeigt sich gar keine Einwirkung. Es würde unnütz sein, hier für dieses verschiedene Verhalten Beispiele bringen zu wollen, da es von nebensächlichen Umständen abzuhängen scheint, ob sich eine Membran in dieser oder jener Weise verhält. Grössere oder geringere Feuchtigkeit derselben, dichtere oder weniger dichte Beschaffenheit, die Beschaffenheit des Reagens selbst, bewirken hier kleine Unterschiede

[1] CRAMER, *Journ. f. prakt. Chemie* 73. Bd. S. 1.
[2] Vgl. FREMY, *Compt. rend.* 48. Bd. S. 277.

und erklären die Differenzen zwischen den Angaben verschiedener Forscher.[1]

Die Mittel, um eine in Kupferoxyd-Ammoniak unlösliche Membran löslich zu machen, richten sich nach der Menge der Verunreinigungen, welche mit der Cellulose zusammen die Membran bilden. Je reiner die Cellulose ist, desto leichtere, je unreiner sie ist, desto stärkere Mittel müssen in Anwendung gebracht werden, um den Zweck zu erreichen. Markgewebe, welches in Kupferoxyd-Ammoniak unlöslich ist, löst sich nach FREMY[2], nachdem es vorher mehrere Stunden bei 150° getrocknet worden ist, oder nachdem man es 24 Stunden lang mit kochendem Wasser behandelt hat. Nach PAYEN[3] lösen sich 45 p. C. des ohne Weiteres unlöslichen Marks von Aeschynomene, wenn es vorher mit kaltem Wasser zerrieben, 75 p. C. wenn es vorher bei 110° im luftleeren Raum getrocknet worden ist, und fast ebensoviel, wenn das Gewebe, nachdem es sich im luftleeren Raum voll Wasser gesogen hat, zum Gefrieren gebracht wird, und in diesem Zustand mit dem Reagens zusammenkommt. Offenbar bezwecken diese Operationen nichts weiter als die Verdrängung der Luft aus dem Zellgewebe und die möglichste Zerkleinerung desselben, so dass das Reagens in innige Berührung mit der zu lösenden Membran kommen kann. In diesen Fällen ist also die Luft als die die Lösung verhindernde Verunreinigung anzusehen. Vollständig wird das Mark von Aeschynomene löslich, wenn man es mit verdünnter Essigsäure mehrere Stunden kocht und mit kochendem Wasser auswäscht.[4] Mark aus jüngeren Trieben von *Spiraea sorbifolia* und aus älteren Zweigen von *Ficus carica* und *Paulownia imperialis* löst sich nach Waschungen mit kaltem Wasser, sehr verdünnter Salzsäure und nochmals Wasser vollständig. Dünne Schnitte aus Zuckerrüben lösen sich nach monatelangem Verweilen in Kupferoxyd-Ammoniak nur höchst unvollständig, beinahe augenblicklich aber, mit Ausnahme der Gefässe, wenn sie vorher mit kaltem Wasser, sehr verdünnter Säure, verdünntem Ammoniak und reinem Wasser ausgewaschen worden sind.[5] Zellgewebe der Früchte und auch von Wurzeln löst sich nach FREMY augenblicklich in Kupferoxyd-Ammoniak, was indess W. KABSCH bestreitet. Behandelt man aber nach dem Letzteren Schnitte aus solchem Gewebe, z. B. aus Wurzeln von *Brassica Napus* und *Daucus Carota*, mit verdünnter Kalilauge und verdünnter Salzsäure, so lösen sie sich vollkommen in dem Reagens, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.[6]

Stärker verunreinigte Membranen brauchen stärkere Mittel, um löslich zu werden. Unterwirft man Holz der Behandlung durch Kali und Salzsäure von steigender Concentration, so lösen sich die Holzzellen bei längerem Verweilen in Kupferoxyd-Ammoniak oder quellen auf. Viel unbedeutender ist die Wirkung auf die Zellen der Markstrahlen, auf die

---

[1] Vgl. CRAMER, *loc. cit.*, WEISS u. WIESNER, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 44. Bd. II. Abthlg. S. 37; KABSCH, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 3. Bd. S. 396.

[2] FREMY, *Compt. rend.* 48. Bd. S. 668.

[3] PAYEN, *ibid.* S. 773.

[4] u. [5] Vgl. PAYEN, *ibid.* S. 359 u. S. 321, 322.

[6] FREMY, *ibid.* S. 276; KABSCH *loc. cit.* S. 366 u. f.

Gefässe lässt sich gar keine Einwirkung bemerken.[1] Die steinigen Concretionen der Birnen werden nach J. ERDMANN[2] in der Kupferlösung löslich, nachdem man sie mit verdünnter Salzsäure und hierauf mit verdünnter Salpetersäure gekocht hat. Durch Kochen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali endlich werden in Kupferoxyd-Ammoniak löslich: die porös verdickten Zellen aus dem Mark von *Hoya carnosa*, die Spiralfasern von *Mamillaria quadrispina*, die Bastzellen von *China rubra*, das Holz von Quercus, Pinus und Taxus. Unlöslich erweisen sich dagegen selbst nach heftigem Kochen in genanntem Macerationsmittel Kork und einige einzellige Pflanzen, z. B. *Closterium angustatum* und *juncidum*. Hier tritt nicht einmal Bläuung durch das Reagens ein.[3]

Mit Jod allein färben sich die Cellulosemembranen nicht blau, sondern nur gelb bis braun (vgl. jedoch § 31 Flechtenschläuche). Will man Blaufärbung hervorrufen, so ist ausser dem Jod und Wasser noch die Anwesenheit einer der folgenden sog. assistirenden Verbindungen erforderlich: Jodwasserstoff, Jodkalium, Jodzink, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink. Schwefelsäure und Phosphorsäure wirken aber vielleicht nicht unmittelbar, sondern dadurch, dass sie die Bildung von Jodwasserstoff durch Zersetzung organischer Verbindungen der Zelle begünstigen, so dass also die blaue Farbe fast ausschliesslich durch die Gegenwart von Jodverbindungen bedingt würde.

Ueber die Art des Einflusses der assistirenden Verbindung ist nichts Genaueres bekannt. Man weiss durch C. NAEGELI's[4] Untersuchungen nur so viel, dass die Wirkung der assistirenden Verbindung weder beruht auf der durch sie stattfindenden Reinigung der Membran von fremden Stoffen, noch auf der Aufquellung derselben. Beides wird aus dem Umstand ersichtlich, dass eine Membran, die nach der Behandlung mit einem assistirenden Mittel, von diesem durch Auswaschen mit Wasser gereinigt worden ist, auf Jodzusatz keine blaue Färbung mehr annimmt, obwohl sie noch aufgequollen bleibt, und auch die durch die assistirende Verbindung überhaupt entfernbaren Verunreinigungen entfernt worden sind. Dass das Aufquellen der Membranen nicht die Ursache ihrer Bläuung ist, ergiebt sich ferner aus der Thatsache, dass, wenn man dieselben durch ein anderes als specifisch bläuendes Mittel aufquellen macht, die genannte Reaction nicht erfolgt. Es zeigt sich dies an Baumwolle, welche mit Salzsäure oder Salpetersäure gekocht oder mit Kupferoxyd-Ammoniak behandelt, nach dem Neutralisiren und Auswaschen sich nicht bläut. Die sog. assistirenden Verbindungen scheinen also nur dadurch zu wirken, dass sie eine gewisse Beschaffenheit der Molecularconstitution hervorrufen, sei es rücksichtlich der Anordnung der kleinsten Theilchen, sei es rücksichtlich der Vertheilung ihrer wirkenden Kräfte, wodurch die Einordnung der Jodtheilchen mit blauer Farbe bedingt wird.

---

[1] Vgl. KABSCH, *loc. cit.* S. 380.

[2] ERDMANN, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 138. Bd. S. 1.

[3] Vgl. CRAMER, *Journ. f. prakt. Chemie* 73. Bd. S. 1.

[4] NAEGELI, *Sitzungsber. d. k. b. Akad. zu München* 1863 I. Bd. S. 483. Ausführlicheres über die Jodreaction vgl. bei NAEGELI u. SCHWENDENER, *Mikroskop* S. 522; HOFMEISTER, *Pflanzenzelle* S. 252; H. v. MOHL, *Vermischte Schriften* S. 335.

In der Anwendbarkeit der genannten assistirenden Verbindungen zeigt sich eine grosse Mannichfaltigkeit. In manchen Fällen, namentlich bei den später (§ 31) zu erwähnenden Cellulosemodificationen, genügt schon die äusserst geringe Spur von Jodwasserstoff, welche durch die Einwirkung des Jods selbst auf das Präparat entstehen kann, um die Färbung hervorzurufen. Concentrirtere Lösung von Jodwasserstoff oder Jodkalium verlangt die eigentliche Cellulose, obwohl auch hier verschiedene Grade unterschieden werden müssen, so dass Cellulose und das, was eben Cellulosemodification genannt wurde, in dieser Beziehung, wie in allen anderen, durch zahlreiche Uebergänge mit einander verknüpft erscheinen. Baumwollenfasern, Rindenparenchym von *Sambucus nigra* und den meisten anderen Pflanzen färbt sich blau, wenn man das Präparat mit alter, also jodwasserstoffhaltiger Jodtinctur ein- oder mehrmal bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen lässt und dann mit Wasser befeuchtet. Das Parenchym des Blattes von *Agave americana* färbt sich dagegen bei der gleichen Behandlung nur gelblich oder blassbräunlich. Lässt man aber Schnitte mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure längere Zeit stehen, trocknet sie dann ein und setzt Wasser zu, so färben sie sich ebenfalls blau. Noch energischer wirkt das sog. Chlorzinkjod oder Schwefelsäure im Verein mit Jod. Ersteres Reagens bereitet man nach L. RADLKOFER[1], indem man eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Auflösung von Zink in Salzsäure bei einer den Siedepunkt des Wassers nicht viel übersteigenden Temperatur zum Syrup von 2,0 spec. Gew. eindampft und diesen mit Wasser bis zum spec. Gew. von 1,8 verdünnt, wozu bei dem angegebenen spec. Gew. auf 100 Thle. Flüssigkeit 12 Thle. Wasser erforderlich sind. In 100 Thln. dieser Flüssigkeit löst man nun in gelinder Wärme 6 Thle. Jodkalium und so viel Jod, als die Flüssigkeit aufzunehmen vermag. Das so erhaltene Reagens hat die Consistenz von concentrirter Schwefelsäure, ist vollkommen klar, hellgelbbraun und färbt pflanzliche Membranen augenblicklich violet oder blau, ohne dieselben allmählich aufzulösen und in der Form zu verändern. Stark verholzte, cuticularisirte oder verkorkte Membranen müssen natürlich vor Anstellung der Jodreaction erst durch Kochen mit Salpetersäure beziehentlich mit Kali gereinigt werden.

Die Cellulose zeigt sich, wie die Stärke, im polarisirten Licht doppelbrechend, sobald sie ein gewisses Alter erreicht hat. Ganz junge, eben neugebildete Membranen sind isotrop, werden aber später doppelbrechend, wobei sie häufig dieselbe Dicke behalten, die sie im einfach brechenden Zustand besassen. Die Ursache der Doppelbrechung von Cellulosemembranen ist, wie bei der Stärke, nicht in Spannungsverhältnissen zu suchen, weil das Verhalten der doppelbrechenden Membran nicht geändert wird, wenn sie mechanisch ausgedehnt oder zusammengedrückt wird. Zur Erklärung des Verhaltens gegen das Licht muss man daher, wie bei der Stärke, eine eigenthümliche Molecularconstitution der Cellulose annehmen.[2]

---

[1] RADLKOFER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 94. Bd. S. 332.

[2] Ausführlicheres über die Doppelbrechung bei Cellulose und die daraus auf die Molecularconstitution der Membranen zu ziehenden Schlüsse vgl. auch hier bei SACHS, *Experimental-Physiologie d. Pflanzen* S. 398, HOFMEISTER, *Pflanzenzelle* S. 338 u. 340.

DIE VERBINDUNGEN DER CELLULOSE.

§ 27.

Die Cellulose kann sich sowohl mit Säuren als mit Metalloxyden verbinden. Beide Klassen von Verbindungen sind sehr schlecht bekannt. Das Verhalten der Cellulose zu Metalloxyden hat höchstens insofern ein gewisses Interesse, als der Chemiker bei einer der geläufigsten analytischen Operationen, dem Filtriren, die Unveränderlichkeit der zu Filtrirpapier verarbeiteten Cellulose bezüglich ihres Aschegehaltes voraussetzt. Glücklicherweise giebt es nur wenig Metalloxyde, mit denen die Cellulose etwas festere Verbindungen einzugehen im Stande ist. Ein solches ist der Baryt. Wie A. MUELLER[1] gefunden hat, zieht die Substanz des Filtrirpapiers aus verdünnten Barytlösungen ohne Mitwirkung von Kohlensäure nicht unbeträchtliche Mengen von Baryt an, der sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt. Dagegen lassen sich die sehr fragwürdigen Verbindungen zwischen Cellulose und Alkalien, welche J. H. GLADSTONE[2] untersuchte, bereits durch Wasser wieder vollständig zersetzen. Verbindungen mit Bleioxyd sind von E. MULDER[3] dargestellt worden. Vermischt man eine möglichst kohlensäurefreie Lösung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak (wie man sie durch Schütteln einer concentrirten Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak mit Kalkmilch und Lösen der Baumwolle im Filtrat bei Luftabschluss erhalten kann) mit neutralem essigsauren Blei, so entsteht ein nur Cellulose und Bleioxyd enthaltender, in seiner Zusammensetzung aber wechselnder Niederschlag. Eine der Formel $C_6H_{10}O_5.PbO$ entsprechende Verbindung bildet sich, wiewohl nur langsam, durch Einwirkung von feingeriebenem Bleioxyd auf die nicht zu concentrirte Lösung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak.

Mit Metallsalzen scheint sich die Cellulose nicht verbinden zu können. Es ist dies namentlich mit Rücksicht auf die Theorie der sog. Beizen in der Färberei untersucht worden.[4]

Besser bekannt sind die Verbindungen der Cellulose mit Säuren, von denen namentlich einige ihres hervorragenden praktischen Interesses wegen eine grosse Anzahl von Vorschriften zur Darstellung und Beobachtungen hervorgerufen haben. Es sind dies die sog. Nitrocellulosen, die Verbindungen von Cellulose mit Salpetersäure, wohl auch nach ihrer praktischen Verwerthbarkeit als Schiessbaumwolle und Collodiumwolle unterschieden. Die Nitrocellulose, von PELOUZE entdeckt, welcher concentrirte Salpetersäure auf Cellulose einwirken liess, fand erst seit 1846 durch CH. F. SCHOENBEIN grössere Beachtung. SCHOENBEIN und unabhängig davon auch W. KNOP zeigten, dass die Wirkung der Salpetersäure erleichtert wird, wenn gleichzeitig Schwefelsäure, also ein wasserentziehender

---

[1] MUELLER, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 1. Bd. S. 84.
[2] GLADSTONE, *Journ. f. prakt. Chemie* 56. Bd. S. 247.
[3] MULDER, *Jahresbericht f. Chemie* 1863 S. 565.
[4] Vgl. ERDMANN, *Journ. f. prakt. Chemie* 76. Bd. S. 385.

Körper, vorhanden ist. Die Zusammensetzung der Nitrocellulose schwankt je nach der Art der Darstellung, der Concentration der Säuren, der Dauer der Einwirkung und anderer scheinbar geringfügiger Umstände. Man weiss bis jetzt nicht, wie weit sich die Nitrirung der Cellulose treiben lässt. Am besten bekannt ist die Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, die sich nach einer Vorschrift von LENK[1] constant erzeugen lassen soll. In anderen Präparaten hat man bis 17—18 p. C. Stickstoff aufgefunden, was auf die Existenz von Tetra- und Pentanitrocellulosen deutet. Die Trinitrocellulose und die Nitrocellulosen mit höherem Stickstoffgehalt sind sehr explosiv, aber unlöslich in Aether und Alkohol. Sie eignen sich daher zur Verwenwendung als Schiessbaumwolle. Umgekehrt sind die Cellulosen mit niedererem Stickstoffgehalt weniger explosiv, aber löslich in Alkohol und Aether. Ihre Lösung in den genannten Mitteln bezeichnet man als Collodium. Bei Einwirkung reducirender Mittel wird aus den Nitrocellulosen Cellulose regenerirt.

Zerreibt man Baumwolle mit concentrirter Schwefelsäure, so verwandelt sie sich unter Dunkelfärbung in eine gummiähnliche Masse, die man Holzschwefelsäure genannt hat. Die Substanz ist kaum untersucht.

Ein Acetylderivat der Cellulose erhält man nach SCHUETZENBERGER[2], wenn man Baumwolle oder schwedisches Filtrirpapier mit dem 6—8fachen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt. Die Cellulose löst sich auf und bildet einen dicken Syrup, der, wenn er in Wasser gegossen wird, in Form weisser Flocken fällt. Diese bestehen aus Triacetylcellulose $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in concentrirter Essigsäure, sie lässt sich durch Alkalien unter Rückbildung von Cellulose leicht verseifen. Man kann noch so lange erhitzen und einen noch so grossen Ueberschuss von Anhydrid anwenden, es bildet sich doch keine Verbindung mit höherem Acetylgehalt. Erhitzt man dagegen Cellulose nur mit dem doppelten Gewicht Anhydrid auf 150°, so quillt sie auf, ohne sich zu lösen, und es bilden sich gleichzeitig die Diacetyl- und Monacetylverbindung, welche nicht getrennt werden können.

DIE KÜNSTLICH AUSFÜHRBAREN UMWANDLUNGEN DER CELLULOSE.

§ 28.

Die Cellulose wird durch Säuren sehr rasch verändert, wobei Körper entstehen, die man als Amyloid, Dextrin und Zucker bezeichnet hat. Von diesen ist das Amyloid das der Cellulose am nächsten stehende Product. Zur Darstellung desselben bringt man Baumwolle mit Schwefelsäure und Wasser zusammen, in welchen sie sich löst, nachdem sie sich vorher in

[1] LENK, *Chem. Central-Bl.* 1864 S. 906.
[2] SCHUETZENBERGER, *Compt. rend.* 68, Bd. S. 814.

eine breiige Masse verwandelt hat, und fällt dann mit Wasser. Eine genauere Vorschrift hat J. FERWER[1] gegeben: Man bringt zu 30 Gewichtstheilen verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Wasser auf 4 Gewichtstheile Säure) 1 Theil aufgelockerte Baumwolle. Letztere löst sich in der Schwefelsäure rasch auf und nach ungefähr $^1/_2$ Minute hat sie sich mit der Säure zu einer klaren gallertartigen Mischung vereinigt, die allmählich dünnflüssiger wird und nach ungefähr 15 Minuten die Consistenz eines Zuckersyrups angenommen hat. Wird die Flüssigkeit in dem einen oder anderen Zustand mit Wasser vermischt, so scheidet sich eine weisse, flockige gelatinöse Masse aus, die von der ursprünglichen Structur der Baumwolle nichts mehr erkennen lässt. Diese Masse ist das Amyloid. Es verhält sich gegen die meisten Reagentien, namentlich auch gegen Kupferoxyd-Ammoniak, wie die unveränderte Pflanzenfaser und unterscheidet sich von dieser nur durch die Formlosigkeit und dadurch, dass es von Jodlösung ohne Weiteres[2] wie die Stärke blau gefärbt wird, jedoch mit dem Unterschied, dass das Amyloid durch Behandlung mit Wasser sehr leicht wieder entfärbt wird. In Verbindung mit hinreichendem Wasser erscheint das Amyloid als eine stark aufgequollene, kleisterähnliche Masse, auf Glas gestrichen trocknet dieselbe zu einem fest anhaftenden, dünnnen, durchscheinenden Häutchen ein. Auf der Entstehung dieses Amyloids beruht die Darstellung des sog. Pergamentpapiers. Dasselbe besteht aus Cellulosefasern, welche durch kurze Berührung mit der Säure oberflächlich in Amyloid verwandelt worden sind und dadurch fest zusammenkleben.

Diesem Amyloid sehr nahe stehend, oder mit ihm identisch, ist jedenfalls die von A. GIRARD[3] neuerdings beschriebene Hydrocellulose, welche man erhält, wenn man Cellulose längere Zeit in Schwefelsäure von 45° B. verweilen lässt. Sie ändert dabei wenig ihr Aussehen, ist jedoch sehr zerreiblich geworden. Der getrockneten Substanz kommt nach GIRARD die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu.

Setzt man die Behandlung der Cellulose mit Säuren noch länger fort, so erhält man Dextrin und Zucker, eine Umwandlung, die um so leichter vor sich zu gehen scheint, je feiner vertheilt die zur Anwendung kommende Cellulose ist. Ob diese Substanzen identisch sind mit den gleichnamigen aus Stärke auf demselben Weg entstehenden ist fraglich. Das Dextrin aus Cellulose unterscheidet BÉCHAMP als Holzdextrin (vgl. dieses) von dem Dextrin aus Stärke. Der aus Cellulose entstehende Zucker ist gleichfalls nicht genau genug bekannt, um seine Identität mit der Dextrose aus Stärke ohne Weiteres behaupten zu können. Jedenfalls ist er gährungsfähig, und man hat schon vielfach Versuche gemacht, auf diesem Wege aus Holz Alkohol zu bereiten.

Ganz in ähnlicher Weise wie die Säuren wirkt auch Chlorzink auf Cellulose ein. Als erstes Product tritt auch hier die Amyloidsubstanz auf.

---

[1] FERWER, DINGLER's *Polytechn. Journal* 159. Bd. S. 218.

[2] Genauere Untersuchungen, ob hierbei nicht doch die Gegenwart eines assistirenden Mittels (Jodwasserstoff) nothwendig ist, sind allerdings nicht angestellt.

[3] GIRARD, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 9. Bd. S. 65.

Man kann daher das genannte Reagens gleichfalls zur Herstellung des Pergamentpapiers benutzen, nur ist die Wirkung keine so energische, wie die der Schwefelsäure. Man bedarf dazu einer höchst concentrirten Chlorzinklösung und muss dieselbe warm anwenden.

Temperaturerhöhungen widersteht Cellulose ziemlich lange, ohne sich zu verändern. Bei 210° einige Zeit erhalten bräunt sich schwedisches Filtrirpapier nur sehr langsam, behält seine Form und wird nur etwas brüchiger. Durchaus anders wirkt diese Temperatur nach HOPPE-SEYLER[1] auf das Papier bei Gegenwart von Wasser. Papier mit Wasser 4—6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, bräunt sich sehr stark, die Flüssigkeit nimmt gelbe Farbe an, in ihr schwimmen metallisch glänzende Flittern und beim Oeffnen entweicht viel Kohlensäure. Die ausgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation Ameisensäure, beim Verdunsten einen Rückstand, in welchem Brenzcatechin leicht nachzuweisen ist. Die Cellulose giebt bei dieser Reaction mehr Brenzcatechin als Stärke und andere Kohlehydrate. Unter den Zersetzungsproducten des Holzes beim Erhitzen mit Wasser auf circa 200° hat GR. WILLIAMS[2] auch Furfurol und eine dem Geruch nach an Terpentinöl und Cymol erinnernde Flüssigkeit gefunden.

Bei stärkerem Erhitzen der Cellulose für sich tritt selbstverständlich vollkommene Zersetzung ein. Die Producte der trockenen Destillation sind allerdings weniger für reine Cellulose als für Holz bekannt, und da dieses ein Gemisch sehr verschiedenartiger Verbindungen darstellen kann, so können auch diese Producte sehr verschiedenen Ursprungs sein. Es kann daher hier auf eine Aufzählung derselben verzichtet werden.[3] Zu den schon länger bekannten Producten der trockenen Destillation des Holzes ist in neuerer Zeit noch Aethylalkohol gekommen, welcher von V. HEMILIAN[4] in ziemlicher Menge im rohen Holzgeist aufgefunden worden ist.

DIE UMWANDLUNGEN DER CELLULOSE IN DER PFLANZE.

§ 29.

Die Umwandlungen, welche die Cellulose während des Wachsthums der Pflanze erleidet, lassen sich in drei Gruppen eintheilen. Die Cellulosemembranen erleiden mit zunehmendem Alter Veränderungen, die sich quantitativ durch steigenden Kohlenstoff- und sinkenden Sauerstoffgehalt,

---

[1] HOPPE-SEYLER, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 4. Bd. S. 15.

[2] WILLIAMS, *Chemical News.* 26. Bd. S. 231 u. 293.

[3] Unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes, welches fein zerkleinert und mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln und mit Kalilauge ausgezogen worden war, hat bereits PETTENKOFER (*Journ. f. prakt. Chemie* 62. Bd. S. 508) Brenzcatechin aufgefunden, den Ursprung desselben jedoch aus einem gerbsäureartigen Bestandtheil des Holzes hergeleitet, weil bei der trockenen Destillation von Cellulose jener Stoff nicht zu beobachten war.

[4] HEMILIAN, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 8. Bd. S. 661.

qualitativ durch eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse bemerkbar machen. Diese abweichenden Eigenschaften sind zum Theil eine Folge der chemischen Veränderung der Cellulose, zum Theil Folge von Einwanderungen fremdartiger, namentlich stickstoffhaltiger Substanzen zwischen die Molecüle der letzteren. Man bezeichnet solche Membranen als verholzte, cuticularisirte Membranen oder als Kork. Oder die ursprünglichen Cellulosemembranen werden wieder aufgelöst und im Protoplasma in andere dem Stoffwechsel dienende Stoffe: Stärke, Zucker etc. zurückverwandelt. Oder drittens die Cellulose verwandelt sich in Stoffe: Harze, ätherische Oele, Gummi, welche als Auswurfsstoffe anzusehen sind, insofern sie nicht weiter verarbeitet werden können.

1. Das Holz. Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung verschiedener Holzarten, berechnet auf aschefreie Substanz. Es enthält nach N. CHEVANDIER's[1] Analysen das Holz von

	Buche	Eiche	Birke	Pappel	Weide	Cellulose
Kohlenstoff	49,89	50,64	50,61	50,31	51,75	44,44
Wasserstoff	6,07	6,03	6,23	6,32	6,19	6,17
Sauerstoff	43,11	42,05	42,04	42,39	41,08	49,39
Stickstoff	0,93	1,28	1,12	0,98	0,98	—

Das Holz zeigt, wie bereits früher bemerkt, weder gegen Kupferoxyd-Ammoniak noch gegen Jod und Schwefelsäure das Verhalten der reinen Cellulose, giebt aber bei Behandlung mit gewissen Reagentien Rückstände, welche bei der qualitativen und quantitativen Untersuchung sich als reine Cellulose erweisen. Es lässt sich also in jedem Holz ein mit der Cellulose identischer Kern nachweisen. Das zu diesem Zweck in allen Fällen anwendbare Mittel ist das von FR. SCHULZE[2] empfohlene Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure. Das SCHULZE'sche Verfahren ist später von W. HENNEBERG[3] etwas modificirt worden. Nach des Letzteren Vorschrift wird 1 Gew.-Theil der betreffenden Trockensubstanz, die vorher mit Wasser, Weingeist und Aether extrahirt ist, 12—14 Tage lang bei höchstens 15° C. mit $^8/_{10}$ Gew.-Thln. chlorsaurem Kali und 12 Gew.-Thln. Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. im verstöpselten Gefäss macerirt. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser aus. Man spült darauf den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digerirt etwa $^3/_4$ Stunden bei ungefähr 60° mit schwacher Ammoniakflüssigkeit (1 Thl. käufliches Ammoniak auf 50 Thle. Wasser). Die Masse wird dann wieder auf das Filter gebracht, mit kalter Ammoniakflüssigkeit nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und hinterher nach einander mit kaltem und heissem Wasser vollständig ausgesüsst.

Die auf diese Weise aus Holz isolirte Cellulose hat SCHULZE analysirt, wobei, wie die folgende Tabelle zeigt, Werthe erhalten wurden, die

[1] CHEVANDIER, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 10. Bd. S. 129.
[2] SCHULZE, *Chem. Central-Bl.* 1857 S. 321.
[3] HENNEBERG, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 8. Bd. S. 479.

en theoretischen sehr nahe kommen. Es enthält die Cellulose aus olz der

Hainbuche	42,71	p. C. Kohlenstoff	6,05	p. C.	Wasserstoff
Steineiche	44,51	„ „	6,00	„	„
Erle	43,96	„ „	5,95	„	„
Acacie	44,29	„ „	6,09	„	„
Kiefer	44,54	„ „	6,01	„	„

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass sich aus den Hölzern ine mit der Cellulose identische Substanz isoliren lässt. Diese Cellulose st in dem Holz mit einem oder mehreren anderen Stoffen verbunden oder emischt, die kohlenstoffreicher sein müssen. Diese Substanzen sollen als ignin substanz bezeichnet werden. Das Verhältniss, in welchem die tztere mit der Cellulose in den verschiedenen Hölzern gemischt ist, lässt ich natürlich bestimmen, sobald man die aus einem bestimmten Gewicht es Holzes bei der Behandlung mit dem SCHULZE'schen Reagens zurückleibende Cellulose wiegt. Auf diese Weise fand SCHULZE, dass 100 Gew.-heile der oben genannten Hölzer folgende Zusammensetzung haben:

Hainbuche	48,41	Cellulose	51,59	Lignin
Steineiche	45,87	„	54,13	„
Erle	47,97	„	52,03	„
Acacie	52,94	„	47,06	„
Kiefer	58,11	„	41,99	„

twa die Hälfte also der Substanz unserer gewöhnlichen Nutzhölzer beteht aus Cellulose.

Nach den Bestimmungen des Procentgehaltes der Hölzer an Cellulose nd Lignin in Verbindung mit den Elementaranalysen der ganzen Hölzer ann man die procentische Zusammensetzung der mit der Cellulose zu olz verbundenen Ligninsubstanz berechnen. Hiernach erhält man für ie letztere 55,55 p. C. Kohlenstoff, 5,83 p. C. Wasserstoff und 38,62 p. C. auerstoff, was sich durch $C_{18}H_{24}O_{10}$ ausdrücken lässt.[1] Diese Formel at natürlich an und für sich gar keinen weiteren Werth. Sie kann höchtens benutzt werden, um, mit der Celluloseformel verglichen, Anhaltenkte zur Beurtheilung des Processes zu geben, welcher stattfinden muss, enn Cellulose in Lignin übergeht. Die auf den gleichen Kohlenstoffehalt gebrachte Celluloseformel $C_{18}H_{30}O_{15}$ unterscheidet sich von $_{18}H_{24}O_{10}$ durch ein Plus von $3H_2O$ und 2O. Um also Cellulose in Lignin berzuführen, müssen Reduction und Wasseraustritt erfolgen. So eicht nun auch im Protoplasma reine Reductionsprocesse verlaufen können, so schwer hält es doch, sich in einer fertig gebildeten verholzten Membran, die mit Sauerstoff in Berührung sein kann, sich einen solchen zu denken und vorzustellen. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, bleibt nur die Annahme einer durch Abspaltung einer sauerstoffreicheren Atom-

[1] SCHULZE giebt (*loc. cit.*) $C_{19}H_{34}O_{10}$ als Ligninformel. Hier soll aus später zu erwähnenden Gründen statt dieser $C_{18}H_{24}O_{10}$ gebraucht werden, eine Abänderung, die natürlich bei einer auf dieser Grundlage gewonnenen Formel durchaus zulässig ist.

gruppe erfolgenden Reduction übrig, wobei der Uebergang von Cellulose in Lignin etwa durch folgende Gleichung sich ausdrücken liesse:

$$\underset{\text{Cellulose}}{C_{24}H_{40}O_{20}} - C_6H_6O_5 - 5H_2O = \underset{\text{Lignin}}{C_{18}H_{24}O_{10}}$$

Die abgespaltene sauerstoffreichere Verbindung könnte dann durch den Sauerstoff der Luft vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, oder in andere Verbindungen (Gerbsäuren) übergehen. Im ersteren Fall könnte man mit Hinweglassung des Zwischenproducts $C_6H_6O_5$ die obige Gleichung umwandeln in

$$C_{24}H_{40}O_{20} + 10\,O = C_{18}H_{24}O_{10} + 6CO_2 + 8H_2O\,[1]$$

Unter Lignin oder Ligninsubstanz soll selbstverständlich keine bestimmte chemische Verbindung verstanden werden. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass je nach den Umständen, unter welchen die Umwandlung der Cellulose erfolgt, eine sehr grosse Anzahl verschiedener Verbindungen aus dieser hervorgehen werden, die sämmtlich in der Membran bleiben. Man kann annehmen, dass je nach dem Gewebe, dem die Membran angehört, je nach der Pflanze verschiedene Verbindungen aus der Cellulose entstehen können, da bei der Verschiedenheit der Zwecke, welchen die einzelnen Gewebe dienen, die sie bildenden Membranen sehr ungleichen Einflüssen ausgesetzt sein werden. Andererseits freilich würde es ebenso denkbar sein, dass in Membranen, die physiologisch gleichwerthigen Zellen angehören, der Zersetzungsprocess der Cellulose ein sehr gleichmässiger wäre, und übereinstimmend an allen Punkten zum Abschluss gelangte. In solchen Membranen könnte dann bezüglich der chemischen Zusammensetzung eine verhältnissmässige Einfachheit herrschen, insofern nur wenige oder nur eine einzige chemische Verbindung vorherrschend zur Ausbildung gelangt wäre.

In allen Membranen, auch den ältesten und am meisten verholzten, lässt sich, wie angegeben, eine geringere oder grössere Menge von Cellulose nachweisen. Wegen der Allgemeinheit dieses Vorkommens muss man wohl diese Cellulose als einen für das Bestehen der Membran nothwendigen Bestandtheil, nicht nur als einen zufällig der weiteren Umwandlung entgangenen Rest der ursprünglichen Menge ansehen. Diese Cellulosemolecüle liegen entweder als solche zwischen den Molecülen ihrer Umwandlungsproducte, oder sie sind mit diesen in chemischer Verbindung zu denken. Bestände das Holz aus einer Verbindung von Cellulose mit anderen aus dieser selbst erst hervorgegangenen Substanzen, so wäre es erklärlich, dass durch Anwendung blosser Lösungsmittel, wie Kupferoxyd-Ammoniak, erstere sich nicht ausziehen lässt. Es ist jedoch jedenfalls die einfachere und ungezwungenere Vorstellung, wenn man annimmt, dass das Holz ein einfaches Gemenge ist, bestehend aus Cellulosepartikeln, die

[1] Die Kohlensäureentwicklung aus Holz (der Buche) ist von F. VARRENTRAP (*Chem. Central-Bl.* 1866 S. 40) bestimmt worden. 75 Grm. Sägespäne entwickeln in 240 Stunden beim Durchleiten von 10 Cubikfuss Luft bei 16—19° 0,315 Grm. Kohlensäure entsprechend 0,086 Grm. Kohlenstoff.

dicht incrustirt sind mit anderen aus ihnen entstandenen oder aus dem Zellinhalt eingewanderten Verbindungen. Für diese Auffassung spricht vor allen Dingen die Nothwendigkeit der Anwendung so energisch wirkender Mittel, wie chlorsaures Kali und Salpetersäure, wenn man Cellulose aus Holz isoliren will. Handelte es sich hierbei um Spaltung einer Celluloseverbindung, so würden vermuthlich viel einfachere Mittel zum Ziele führen. Man würde erwarten dürfen, dass einfaches Kochen des Holzes mit verdünnter Schwefelsäure genügen müsste, um die Cellulose aus ihrer Verbindung abzuspalten und mit allen ihren fundamentalen Eigenschaften sichtbar zu machen. Dass dieses Resultat nur durch Einwirkung energischer Zerstörungsmittel erreicht wird, spricht dafür, dass es sich nicht um Spaltung leicht zersetzbarer Verbindungen, sondern um Zerstörung und Wegschaffung von Substanzen handelt, die die Eigenschaften der Cellulose verdecken. Die Gegenwart fremder Substanzen kann, wie allgemein bekannt ist, häufig fundamentale Eigenschaften der Körper verdecken, und man darf sich daher nicht wundern, dass durch die Gegenwart incrustirender Substanzen in den verholzten Membranen auch die Eigenschaften der Cellulose, z. B. ihre Löslichkeit in Kupferoxyd-Ammoniak, beeinträchtigt werden. Ist es gestattet ein Bild zu gebrauchen, so könnte man das Gemenge von Cellulose und Cellulosederivaten, welches wir Holz nennen, mit einer Legirung von Metallen vergleichen. Behandelt man eine sehr goldarme Legirung von Gold und Silber mit Salpetersäure, so löst sich Gold mit dem Silber, enthält die Legirung umgekehrt mehr als die Hälfte ihres Gewichts an Gold, so löst sich nicht alles Silber, während in beiden Fällen nur das Silber in Lösung geht, wenn man concentrirte Schwefelsäure einwirken lässt. Hier verhindert also das Gold die Lösung des Silbers durch Salpetersäure, gerade wie die Ligninsubstanz die Löslichkeit der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak verhindert.

Die verschiedene Richtung, in welcher die Umbildung der Cellulose erfolgen kann, je nachdem sie diesem oder jenem Holzbestandtheil angehört, findet ihren Ausdruck in dem verschiedenen Verhalten, welches die Membranen verschiedener Zellen, oder die einzelnen Schichten ein und derselben Membran gegen Säuren und Alkalien zeigen. Diese Verhältnisse sind von KABSCH[1] namentlich mit Rücksicht auf die später zu erwähnenden Hypothesen FREMY's (vgl. S. 150) an den drei Zellgruppen des Holzes, 1) den Gefässen, 2) den Holzzellen, 3) den Markstrahlen vergleichend studirt worden.

Concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure widerstehen im Allgemeinen die Gefässe kräftiger, als die übrigen Bestandtheile des Holzes, so dass es zuweilen gelingt, jene mit diesen Hülfsmitteln von den Holzzellen und Markstrahlen zu befreien. Namentlich ist dies der Fall bezüglich jüngerer Gewebe. Wenn man Schnitte aus fleischigen Wurzeln (z. B. *Daucus carota*) successive mit verdünnter Kalilauge, verdünnter und concentrirter Salzsäure behandelt und namentlich die letztere 3 bis 4 Tage einwirken lässt, so erscheint der grösste Theil der Schnitte gelöst, und

[1] KABSCH, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 3. Bd. S. 357.

der zurückbleibende Rest besteht in den meisten Fällen ganz allein aus Gefässen, ohne Spur anhängender Zellen, nur manchmal zum Theil selbst von der zerstörenden Wirkung der Salzsäure angegriffen. In älteren Geweben gelingt eine solche Isolirung nicht mehr. Die Behandlung mit Salzsäure wirkt allerdings ebenfalls vorzugsweise auf die Holzzellen und Markstrahlen, die namentlich nach dem Kochen mit der Säure sich stark verkohlt und aus ihrer Verbindung gelöst zeigen, es findet aber keine Lösung statt. Lässt man aber dann auf das so vorbereitete Holz kalte concentrirte Schwefelsäure einwirken, so löst dieselbe in kurzer Zeit fast vollständig, nur sehr geringe Spuren bleiben zurück. An diesen kann man aber noch Markstrahlen, wie Holzzellen und Gefässe wahrnehmen, wenn auch die letzteren vorwiegend vorhanden sind.

Auch die Einwirkung einer Chromsäurelösung (1 Thl. CrO_3 in 4 Thln. H_2O gelöst) auf die verschiedenen Elemente des Gewebes ist nicht gleichmässig. Bei den Holzgeweben werden zuerst die Gefässe gelöst, dann erst die Holzzellen und Markstrahlen. Wenn aber auch die Gefässe durch das Reagens leichter angegriffen werden als jene, so geschieht dies wiederum nicht in dem Grade, dass dadurch eine Trennung der Membransubstanz der Gefässe von der, welche Holzzellen und Markstrahlen zusammensetzt, bewirkt werden könnte. Eine bedeutendere Verschiedenheit in der Einwirkung findet aber statt bei fleischigen Pflanzentheilen. Hier werden die weniger verdickten Parenchymzellen viel schneller gelöst als die Gefässe, und bei vorsichtiger Verdünnung mit Wasser im geeigneten Augenblick gelingt es, die Gefässe, oder wenigstens einen Theil derselben, von den übrigen das betreffende Organ zusammensetzenden Zellen zu trennen. Vollständig ist jedoch die Trennung auch hier nicht möglich, immer wird entweder schon ein Theil der Gefässe mit in Lösung gegangen, oder im anderen Fall ein Theil des Parenchymgewebes mit zurückgeblieben sein.

Gegen das SCHULZE'sche Reagens Salpetersäure und chlorsaures Kali, verhalten sich die Elemente des Holzes ziemlich gleich. Holzparenchym und prosenchymatische Holzzellen, wie Markstrahlen und Gefässe, unterliegen gleichmässig der Wirkung. Splintholz widersteht kräftiger als Kernholz, und ebenso weiches Holz kräftiger als hartes, wenigstens unter den Laubbäumen. Das Holz der Coniferen wird allerdings fast am schnellsten gelöst. Am widerstandsfähigsten zeigt sich gegen Salpetersäure und chlorsaures Kali das Mark.

Unterwirft man einen noch lebensfähigen Zweig von Fraxinus der Behandlung durch die genannten Substanzen, so löst sich zuerst das Cambiumgewebe, dann ziemlich gleichmässig Markstrahlen, Gefässe und Holzzellen, und zuletzt das Mark. Dasselbe widersteht so bedeutend der Wirkung des Reagens, dass es schliesslich fast allein zurückbleibt, während alle übrigen Bestandtheile des Holzes bis auf einige geringe Spuren gelöst sind. Ganz gleich verhält sich Hollundermark, ein längeres Kochen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali gehört dazu, um es in Lösung zu bringen. Dieses Verhalten ist vollkommen verständlich. Da das SCHULZE'sche Reagens bei vorsichtiger Behandlung reine Cellulose gar nicht angreift, so wird bei energischerem Angriff eine Membran um so schwieriger angegriffen werden, aus je reinerer Cellulose sie besteht. Das

Mark besteht aber jedenfalls aus reinerer Cellulose als die Zellen der Fibrovasalstränge und des secundären Holzes. Auffallend ist daher das rasche Unterliegen des Cambiumgewebes. Man kann aber wohl annehmen, dass es sich hier weniger um eine wirkliche Lösung als um eine Zerstörung handelt. Die Membranen des Cambiumgewebes verschwinden eher bei der Maceration mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, als die Membranen des Holzes, nicht weil sie sich wirklich eher lösen, sondern weil sie eher ihren Zusammenhang verlieren. Das Herauslösen sehr geringer Stoffmengen aus einer Membran muss natürlich diese um so schneller vernichten, je dünnwandiger und weicher die Membran an und für sich ist.

Kochende concentrirte Kalilauge wirkt hauptsächlich auf die Gefässe, weniger auf die Zellen des Holzes und die Zellen der Markstrahlen. Zur vollständigen Lösung der ersteren ist eine sehr concentrirte Kalilösung nöthig. Verhältnissmässig leichter geht die Auflösung der Gefässmembranen bei Eichenholz vor sich als bei Buchenholz. — An Erlen- und Birkenholz und an Holz von Ribes-Arten ist kaum eine hervorragende Wirkung der kochenden Kalilösung wahrnehmbar. Die Markstrahlenzellen, sowie die Holzzellen zeigen sich bei dieser Operation nur mehr oder weniger aufgequollen und durch Auflösung ihrer Mittellamellen ausser Verbindung getreten.

Ganz ähnliche Unterschiede, wie zwischen den Membranen der einzelnen Zellgruppen verholzter Gewebe, finden sich ferner zwischen verschiedenen Schichten ein und derselben Membran, und zwar ist es hier die äusserste Schicht der verholzten Membran, die Mittellamelle (Intercellularsubstanz, primäre Membran), deren Verhalten sich deutlich von dem anderer Schichten unterschieden zeigt.

Die meist dünne, stark lichtbrechende Mittellamelle wird von concentrirter Schwefelsäure schwieriger angegriffen als die Substanz der inneren Membranschichten, so dass man hierin ein Mittel besitzt, die Mittellamelle durch Auflösen der letzteren als zartes Netzwerk darzustellen. Chromsäurelösung dagegen, von der oben angegebenen Concentration, löst zuerst die Mittellamelle, so dass dann die Zellen bei einem gelinden Druck auf das Deckglas, unter welchem der Schnitt liegt, auseinander fallen. Kalilauge wirkt ebenfalls zunächst zerstörend und auflösend auf diese, wodurch die einzelnen Zellen ebenfalls ihren Zusammenhang verlieren. Auch in Salpetersäure löst sich zuerst die gegen Schwefelsäure beständige Mittellamelle. Die letztere verhält sich also gegen die genannten Reagentien der Membran der Gefässe ähnlich.

Es bestehen also in dem chemischen Verhalten der Membranen bedeutende Unterschiede, die sich ungezwungen nicht anders als durch die Annahme verschiedener chemischer Beschaffenheit der sie constituirenden Verbindungen erklären lassen. Man hat nun mehrfach sich bemüht, diese von der ursprünglichen Cellulose verschiedenen Verbindungen zu isoliren und für sich zu untersuchen, und namentlich ist es FREMY[1], der hierzu

[1] FREMY, *Compt. rend.* 48. Bd. S. 862; vgl. auch PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 3. Bd. S. 369 u. *Compt. rend.* 66. Bd. S. 456.

den Anstoss gegeben hat. Derselbe glaubt folgende Verbindungen isoliren und überhaupt einzig und allein als Bestandtheile des Holzes annehmen zu können: 1) die Fibrose, welche die Membranen der Holzzellen bildet, 2) die Paracellulose, welche die Membranen der Markstrahlen und des Markes; 3) die Vasculose, welche die Membranen der Gefässe bildet. Hierzu kommt ferner 4) die Cuticularschicht der Holzzellen, welche, wie FREMY meint, ohne mit der Cuticula der Blätter identisch zu sein, doch mit ihr eine grosse Aehnlichkeit besitzt. Endlich hat neuerdings J. ERDMANN[1] zwei Substanzen aus verholztem Gewebe dargestellt, welchen er ebenfalls die Eigenschaft chemischer Individuen zusprechen zu können glaubt. Es sind dies die Glycodrupose aus den steinigen Concretionen der Birnen und die Glycolignose aus Tannenholz.

Die Fibrose glaubt FREMY durch ihre Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure und Unlöslichkeit in Kalilauge, die gleichfalls in Säuren lösliche Paracellulose umgekehrt durch ihre Löslichkeit in Kali charakterisiren zu können, und dem entsprechend ist auch der Weg, den er zu ihrer Darstellung aus verholztem Gewebe einschlägt. Wir brauchen uns hierbei nicht weiter aufzuhalten. Durch die oben mitgetheilten Untersuchungen von KABSCH ist gezeigt worden, dass der Unterschied, den FREMY zwischen der Substanz der Holzzellen und der Markstrahlen annimmt, nicht besteht. Beide Zellgruppen zeigen sich in ihrem Verhalten gegen Kalilauge gleich, und es ist demnach unmöglich, auf diese Weise beide zu trennen. Die Vasculose und die Cuticularschicht der Holzzellen unterscheiden sich nach FREMY durch ihre Unlöslichkeit in concentrirter Schwefelsäure und ihre Löslichkeit in Kali von der Fibrose und Paracellulose. Es muss zugegeben werden, dass hier eher die Berechtigung zur Aufstellung derartiger Unterschiede vorliegt, da im Allgemeinen in der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und in der Löslichkeit in Kali die Membranen der Gefässe vor denen der anderen Elementarbestandtheile des Holzes sich auszeichnen. Es ist aber gezeigt worden, dass das Verhalten derselben den genannten Reagentien gegenüber nur dem Grade nach verschieden ist, dass je nach dem Alter des Gewebes das Verhalten der Gefässe gegen concentrirte Schwefelsäure ein sehr verschiedenes ist, und dass auch in dem Verhalten gegen Kali sehr bedeutende Abweichungen hervortreten, wenn Hölzer verschiedener Abstammung untersucht werden. Es ist daher durchaus verwerflich, dem allerdings anzuerkennenden, abweichenden Verhalten der Gefässmembranen und der Cuticularschichten der Holzzellen durch einen besonderen Namen, Vasculose, Ausdruck zu geben, weil hierdurch nothwendig die Vorstellung hervorgerufen werden muss, als ob es sich hier um eine einzige, fertig gebildete Verbindung handele. Eine solche Vorstellung entspricht aber den thatsächlichen Verhältnissen durchaus nicht. Alles, was behauptet werden kann, ist, dass die Cellulose, aus der selbstverständlich auch die Membranen der Gefässe in letzter Instanz hervorgehen, die Tendenz zeigt, hierbei in Verbindungen überzugehen, welche gegen Säuren und Alkalien ein von anderen membranbildenden Verbindungen abweichendes Verhalten

[1] ERDMANN, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 138. Bd. S. 1 u. 5. Suppl.-Bd. S. 223.

zeigen. Je nachdem diese Verbindungen mehr oder weniger ausgebildet sind, wird auch das Verhalten der ganzen Membran ein verschiedenes sein. Es is aber durchaus unbewiesen, dass es sich hier um ein einziges chemisches Umwandlungsproduct der Cellulose handelt, und es ist ferner unbewiesen, dass diese durch ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien charakterisirte Substanz nur in den Gefässen zur Ausbildung gelangt; nach dem nur gradweise verschiedenen Verhalten der Gefässe von den Membranen der übrigen Zellen des Holzes gegen die mehrfach genannten Reagentien muss man vielmehr schliessen, dass dieselben Verbindungen auch in diesen, wenn auch vielleicht nicht so vorwiegend, zur Ausbildung gelangen können.

Diese so zweifelhaften chemischen Verbindungen, deren Reindarstellung unübersteigliche Schwierigkeiten entgegenstehen, sind von FREMY nicht einmal analysirt worden. Man weiss daher über ihre elementare Zusammensetzung nichts, obgleich diese auch dann noch einiges Interesse haben könnte, wenn es sich um Gemenge, und nicht um reine chemische Verbindungen, handelte. Ausführlicher in dieser Beziehung untersucht sind die beiden oben genannten Substanzen ERDMANN's, die Glycodrupose und die Glycolignose.

Beide Substanzen werden erhalten, wenn man die mechanisch von Fruchtfleisch befreiten Concretionen der Birnen, beziehentlich fein geraspeltes Tannenholz, längere Zeit mit sehr verdünnter Essigsäure erwärmt und die so gereinigte Masse mit Wasser, Alkohol und Aether auswäscht. Die Formel der Glycodrupose schreibt ERDMANN $C_{24}H_{36}O_{18}$, die der Glycolignose $C_{30}H_{46}O_{21}$. Man könnte die erstere Formel nach den Resultaten der Analyse ziemlich ebenso gut $C_{30}H_{44}O_{20}$ schreiben, sie würde sich dann von der Glycolignose nur durch einen Mindergehalt von H_2O unterscheiden. Kocht man Glycodrupose oder Glycolignose mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. mit 2 Vol. Wasser) eine Viertelstunde lang, so erhält man bei der ersteren einen Rückstand, der 50 p. C., bei der letzteren einen Rückstand, der 60—65 p. C., nach FR. BENTE[1], der ERDMANN's Versuche wiederholte, sogar 70 p. C. beträgt. In der Flüssigkeit befindet sich Traubenzucker, dessen Menge von ERDMANN nicht bestimmt worden ist, während BENTE 25 p. C. der angewandten Glycolignose als Traubenzucker wiederfand.

Die erhaltenen Rückstände sieht ERDMANN als neue, durch Spaltung der Muttersubstanzen erzeugte, chemische Verbindungen an und bezeichnet sie als Drupose, beziehentlich als Lignose. Die Formel der ersteren ist $C_{12}H_{20}O_8$, was man ebensogut in $C_{18}H_{28}O_{12}$ umändern kann, die der letzteren ist $C_{18}H_{26}O_{11}$, beide Substanzen unterscheiden sich bei dieser Formulirung ebenfalls nur durch ein Molecül Wasser. Diese beiden Körper, die übrigens vollständig noch die mikroskopische Structur der angewandten Muttersubstanz zeigen, sind Celluloseverbindungen, denn bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure tritt abermals Spaltung der Drupose und Lignose ein, wodurch neben anderen, nicht näher untersuchten Verbindungen reine Cellulose auftritt, wie aus der Löslichkeit dieses Rück-

[1] BENTE, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 8. Bd. S. 476.

standes in Kupferoxyd-Ammoniak und seiner mit der Theorie übereinstimmenden Zusammensetzung hervorgeht. Bei vorsichtigem Schmelzen der Lignose oder Drupose mit Kali konnte ERDMANN Brenzcatechin in der Schmelze nachweisen und auf diese Beobachtung hin erklärt derselbe die Spaltung durch Salpetersäure einfach als einen Oxydationsvorgang, wobei sich aus beiden Substanzen Cellulose und Brenzcatechin bilden, nach den Gleichungen:

$$\underbrace{C_{18}H_{28}O_{12}}_{\text{Drupose}} + O = \underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Cellulose}} + \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Brenzcatechin}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_{18}H_{26}O_{11}}_{\text{Lignose}} + O = \underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Cellulose}} + \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Brenzcatechin}}.$$

Ob die Glycolignose und die Glycodrupose ERDMANN's reine Verbindungen sind, wie er annimmt, ist fraglich. Die angewandte Reinigungsmethode, wie Erhitzen mit schwacher Essigsäure etc., gewährt wenigstens hierfür keine Sicherheit und mikrochemisch scheinen die Producte nicht weiter auf Verunreinigungen, wie Harze, Gerbsäuren u. s. w., untersucht worden zu sein. Bei der sog. Spaltung der Glycolignose in Lignose und Traubenzucker fand denn auch BENTE ganz andere Werthe für die zurückbleibende Lignose als ERDMANN, was gleichfalls nicht für die Auffassung der ersteren als chemische Verbindung spricht. Das Gleiche gilt aber auch für die Lignose und Drupose. Auch hier besteht ausser dem Umstand, dass die Analysen annähernd auf eine Formel passen[1], kein weiterer Beweis für ihre Reinheit. Die aus den angegebenen Gründen vorgenommene Zerlegung beider Formeln in Cellulose und Brenzcatechin ist rein willkürlich, da das in der Kalischmelze aufgefundene Brenzcatechin eben so gut aus einem Rest von Gerbsäure entstanden sein kann, welche trotz der Erwärmung mit Essigsäure und Salzsäure in den Präparaten sich erhalten hat.

Die Formeln der Drupose und Lignose, mögen dieselben nun reine chemische Verbindungen sein, oder, was wahrscheinlicher ist, Gemenge von solchen, unterscheiden sich von der früher (S. 145) erwähnten Ligninsubstanz SCHULZE's durch einen höheren Gehalt an den Elementen des Wassers, von der Cellulose durch einen Mindergehalt an Wasserstoff und Sauerstoff. Da sie unzweifelhaft aus dieser hervorgehen werden, so lässt sich für diesen Process derselbe Gesichtspunkt geltend machen, wie für die Entstehung der Ligninsubstanz, derselbe kann als Reduction durch Abspaltung einer sauerstoffreicheren Verbindung betrachtet werden. Man hätte dann folgende Reihe

$$4C_6H_{10}O_5 - 5H_2O - C_6H_6O_5 = C_{18}H_{24}O_{10} \text{ Lignin}$$
$$4C_6H_{10}O_5 - 4H_2O - C_6H_6O_5 = C_{18}H_{26}O_{11} \text{ Lignose}$$
$$4C_6H_{10}O_5 - 3H_2O - C_6H_6O_5 = C_{18}H_{28}O_{12} \text{ Drupose}$$

[1] Bei der Drupose fand ERDMANN 0,3—1,0 p. C. Kohlenstoff mehr und 0,1—0,2 p. C. Wasserstoff weniger, als seine Formel $C_{12}H_{20}O_8$ verlangt; bei der Lignose 0,1 p. C., BENTE (*loc. cit.*) sogar 0,5 p. C. Kohlenstoff mehr, als nach $C_{18}H_{26}O_{11}$ sich berechnet.

Wie schon früher erwähnt, würde die austretende Gruppe $C_6H_6O_5$ entweder vollständig der Oxydation unterliegend zu denken, oder als Muttersubstanz anderer, in der Membran bleibender Verbindungen zu betrachten sein.

2. Kork und cuticularisirte Membranen. Beide Substanzen sind ebenfalls als Umwandlungsproducte der Cellulose zu betrachten. Sie zeichnen sich aus durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse und durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure, mit welcher sie fette Säuren und deren weitere Oxydationsproducte, Korksäure und Bernsteinsäure liefern. Was ihre elementare Zusammensetzung anlangt, so sind sie noch kohlenstoff- und wasserstoffreicher als das Holz, und auch noch stärker als dieses verunreinigt mit stickstoffhaltigen Stoffen, die aus dem Zellinhalt eingewandert sein müssen. In der folgenden Zusammenstellung von Korkanalysen bezieht sich I auf die Analyse eines Korkes unbekannter Abstammung von O. Doepping[1], der vorher mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünnter Salzsäure ausgezogen worden war, II auf die Analyse des Korkes der Kartoffelschale nach Behandlung des Materials mit Alkohol, III auf die Analyse des Korkes der Korkeiche, ohne vorhergehende Reinigung, beide Analysen von E. Mitscherlich.[2]

	I	II	III
C	67,8	62,3	65,7
H	8,7	7,1	8,3
O	21,2	27,6	24,5
N	2,3	3,0	1,5

Bei sämmtlichen Analysen ist der selbstverständlich nie fehlende Aschengehalt in Abzug gebracht worden.

Unter den näheren Bestandtheilen des Korkes und der Cuticula tritt, ausser dem schon erwähnten hohen Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen, namentlich der hohe Fett- oder Wachsgehalt auffallend hervor, der, aus der Cuticula häufig heraustretend, sich dann in verschiedenen, sehr eigenthümlichen Formen auf dieser ablagert.[3] Ausser dem Wachs finden sich in der Cuticula und in dem Kork häufig, doch nicht immer, Gerbsäure, eine Reihe anderer, ebenfalls ziemlich unbekannter, theils in Wasser löslicher, theils unlöslicher Verbindungen, und endlich, wie es scheint, unter allen Umständen reine Cellulose, die durch zerstörende Eingriffe daraus isolirt werden kann. Aus dem Korkgewebe der Kartoffelschale erhielt Payen[4] reine Cellulose, indem er dasselbe 8 Tage lang abwechselnd mit einer 4procentigen Salzsäure behandelte und mit Wasser auswusch, hierauf eine zweitägige Maceration mit einer verdünnten und eine siebentägige mit einer concentrirten Essigsäure folgen liess, weiter die so vorbereitete Substanz nach vollständigem Auswaschen 24 Stunden lang mit

---

[1] Doepping, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 45. Bd. S. 286.
[2] Mitscherlich, *ibid.* 75. Bd. S. 305.
[3] Vgl. de Bary, *Bot. Zeitg.* 1871 S. 129.
[4] Payen, *Compt. rend.* 66. Bd. S. 509.

10procentiger Kalilauge bei 20—70° digerirte und diese Operation so lange wiederholte, bis die Lösung nicht mehr gefärbt wurde. Nachdem zuletzt nochmals eine verdünnte Essigsäure 5 Tage lang bei 20—50° eingewirkt hatte, und nach den üblichen Waschungen mit Alkohol und Aether, war die Cellulose rein. Sie stellte eine weiche, weisse, schwach perlmutterglänzende Faser dar, mit allen qualitativen Reactionen und der der Formel entsprechenden Zusammensetzung der Cellulose. Auch durch Kochen mit Salpetersäure erhält man schliesslich, wie bereits DOEPPING und MITSCHERLICH gezeigt haben, aus Kork einen Rückstand reiner Cellulose. Die Menge desselben betrug bei einem Versuch MITSCHERLICH's mit dem Kork der Korkeiche nur 2,55 p. C. des angewandten Materials. Es wird diese Zahl jedenfalls weit unter der Wahrheit sein, da die Behandlung mit heisser Salpetersäure schliesslich auch die gegen diese widerstandsfähigere Cellulose zum Theil zerstört haben muss. Bei alledem kann der Cellulosegehalt des Korkes oder der Cuticula kein hoher sein, wie aus dem enorm hohen Kohlenstoffgehalt dieser Substanzen zu folgern ist. Setzt man den Kohlenstoffgehalt der mit der Cellulose zu Kork vereinigten Substanzen gleich 70 p. C., was schon einer ziemlich wasserstoff- und sauerstoffarmen Substanz entspricht, und nimmt man den Kohlenstoffgehalt des entfetteten Korkes in runder Zahl gleich 68 p. C., so berechnet sich nach den gewöhnlichen Formeln der indirecten Analyse ein Cellulosegehalt von etwa 9 p. C.

Ueber den Antheil, welchen die einzelnen näheren Bestandtheile an der Zusammensetzung des Korkes haben, und über ihre Beschaffenheit, geben die folgenden Analysen einigen Aufschluss. Aus der oberflächlichen Hülle der fast reifen Frucht von *Cucurbita pepo* lassen sich nach PAYEN[1] durch verschiedene Lösungsmittel die folgenden Gewichtsmengen von Substanz ausziehen:

10,8 p. C.	Fett, durch Aether und Schwefelkohlenstoff ausziehbar,		
22,5 „	durch krystallisirbare Essigsäure ausziehbare Substanz,		
9,3 „	durch Ammoniak ausziehbare Substanz,		
57,3 „	Unlösliches, darunter	7,8 p. C.	stickstoffhaltige Substanz,
		49,5 „	Cellulose, Asche und undefinirbare Körper.

In dem Kork der Korkeiche fand MITSCHERLICH 7,5 p. C., M. SIEWERT[2] 10 p. C. an durch Alkohol ausziehbaren Stoffen.

Diese 10 p. C. liessen sich weiter zerlegen in

Krystallisirtes Wachs	1,75 p. C.[3]
Nicht krystallisirte fette Säure	2,50 „

[1] PAYEN, *Compt. rend.* 48. Bd. S. 893. Es handelt sich hierbei also nicht um die Analyse einer Cuticula im strengen Sinne, sondern um eine Art „*de cuticule à structure cellulaire*", also einer Epidermis mit mehr oder weniger cuticularisirten Membranen.

[2] SIEWERT, *Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften* 1867 S. 129.

[3] Ueber das sog. Korkwachs, oder, wie es von CHEVREUL genannt worden ist, das Cerin, ist etwas Genaueres nicht bekannt. Man hat es jedenfalls mit einem Gemenge zu thun, in welchem echte Fette (Glyceride), freie Fettsäuren und andere unclassificirbare Substanzen,

Nicht krystallisirte fettähnliche Säure 2,25 p. C.
In Wasser lösliche Gerbsäure 2,50 „
In Wasser schwerlösliche Gerbsäure 1,00 „

Bezeichnet man die durch Alkohol, Aether u. s. w. ausziehbaren Stoffe, sowie die stickstoffhaltigen Verbindungen kurz als Verunreinigungen, so bleibt als Unterlage, in welche diese gewissermassen eingebettet sind, eine unlösliche Substanz zurück, die man beim Kork als Suberin, bei der Cuticula als Cutin bezeichnet hat. Ueber das Cutin sind namentlich von FREMY[1] Untersuchungen ausgeführt worden, aus denen derselbe auffallende Ansichten über die Natur dieser Substanz abgeleitet hat. FREMY betrachtet sein Cutin als reine chemische Verbindung, zu deren Darstellung folgender Weg vorgeschlagen wird. Man kocht die Epidermis von Blättern, Früchten etc. eine halbe Stunde mit verdünnter Salzsäure, wodurch sich der nicht cuticularisirte Theil der Epidermis entweder löst, oder in einen in Kupferoxyd-Ammoniak löslichen Zustand übergeht. Behandelt man also nachher mit diesem Reagens, so löst sich die Cellulose vollständig. Man lässt hierauf der Reihe nach Wasser und verdünnte Salzsäure, welche das Kupferoxyd und Ammoniak entfernen, verdünnte Kalilösung, welche unter anderen die stickstoffhaltigen Substanzen löst, endlich Alkohol und Aether einwirken, um den Rest der Fette auszuziehen. Die dann zurückbleibende Membran ist vollständig befreit von anderen Gewebselementen, zusammenhängend, und zeigt die den Spaltöffnungen entsprechenden Lücken. Sie besteht nach FREMY aus reinem Cutin. Das genauer untersuchte Cutin aus der Cuticula der Aepfel ergab nach Abzug einer vorzugsweise aus Kalksalzen bestehenden Asche von 1,0—1,5 folgende Werthe:

73,66 p. C. C
11,37 „ H
14,97 „ O

also eine Zusammensetzung, die sich weit von der anderer Gewebe entfernt,

---

die sich Lösungsmitteln gegenüber fettähnlich verhalten, vorkommen. SIEWERT schlägt für das in der Tabelle genannte krystallisirbare Wachs den Namen Phellylalkohol vor, dessen Formel $C_{17}H_{36}O$ geschrieben wird. Es ist eine neutrale Substanz, bei 100° schmelzend, die sich in 500 Theilen siedendem, in 5000 Theilen kaltem, absoluten Alkohol löst. Die nicht krystallisirbare, fette Säure nennt SIEWERT Dekacrylsäure $C_{10}H_{18}O_2$. Sie reagirt sauer, löst sich in 52 Theilen heissem und 1200 Theilen kaltem, absoluten Alkohol und schmilzt bei 86°. Die nicht krystallisirbare, fettähnliche Substanz bezeichnet der Genannte als Eulysin, $C_{34}H_{36}O_2$, es ist in 10 Theilen kaltem Alkohol löslich und schmilzt bei 150° unter Zersetzung. Das Cerin DOEPPING's, welches ebenfalls aus Kork gewonnen wurde und nach Art der Darstellung dem Phellylalkohol SIEWERT's entsprechen müsste, zeigt eine von diesem gänzlich abweichende Zusammensetzung, wie die folgende Nebeneinanderstellung der analytischen Daten zeigt, in welcher unter I und II die Resultate DOEPPING's, unter III die von SIEWERT angeführt sind:

	I	II	III
C	76,73	74,96	82,30
H	10,91	10,50	11,39
O	12,36	14,54	6,31

Für das Cerin DOEPPING's lässt sich zur Noth aus I $C_8H_{14}O$ aus II $C_7H_{12}O$ ableiten. Für das Wachs von der Epidermis von *Acer striatum* fand ULOTH $C_{26}H_{16}O_4$.

[1] FREMY, *Compt. rend.* 48. Bd. S. 667.

sich dagegen der der Fette nähert, und mit der des von DOEPPING analysirten Cerins beinahe übereinstimmt.

Das Cutin betrachtet FREMY als eine fettähnliche, chemische Verbindung, die noch kein Fett ist, weil ihr die hierzu nothwendigen Merkmale, Löslichkeit in Alkohol und Aether, Schmelzbarkeit u. s. w. abgehen. Es wird indess durch siedende Kalilauge vollständig, ohne Rückstand, verseift, und man erhält durch Zersetzen der Seife eine in Alkohol und Aether lösliche Säure. Bei Oxydation mit Salpetersäure erhält man die Oxydationsproducte der Fette: Bernsteinsäure und Korksäure.

Diese Angaben sind nun in gewisser Beziehung bestimmt falsch. Da in der Cuticula jedenfalls die Cellulose nicht fehlt, und diese durch das zur Darstellung des Cutins von FREMY eingeschlagene Reinigungsverfahren bestimmt nicht entfernt wird, so muss das Product einen geringeren oder grösseren Rückstand von Cellulose enthalten, und es ist daher nicht einzusehen, wie das Cutin sich ohne Rückstand verseifen lassen soll. Wie zu erwarten stand, hat denn auch die Wiederholung der Versuche FREMY's durch PAYEN[1] zu sehr abweichenden Resultaten geführt. Die nach dessen Verfahren gereinigte Cuticula erwies sich als stickstoffhaltig und gab an Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und Ammoniak, noch beträchtliche Mengen von Substanz ab. Es ist somit erwiesen, dass die Isolirung des Cutins mindestens nicht mit der von FREMY verkündeten Leichtigkeit und Sicherheit vor sich geht, und man könnte daher geneigt sein, die Angaben FREMY's überhaupt auf einen unbegreiflichen Irrthum zurückzuführen, wenn nicht andererseits die Vorgänge bei der Oxydation des Korkes oder der Cuticula doch auf die Existenz einer Substanz hinwiesen, die, wie FREMY von seinem Cutin behauptet, den Fettkörpern sehr nahe stehen muss, sich aber von diesen durch ihre Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit sehr wesentlich unterscheidet.

Schon DOEPPING[2] erwähnt bei der Darstellung seiner Cerinsäure (unreiner Korksäure?) durch Behandlung von Korkwachs mit Salpetersäure, dass die Ausbeute an dieser Säure noch besser sei, wenn man statt des Wachses gefeilten Kork selbst anwende, und MITSCHERLICH[3], der aus 100 Gewichtstheilen Kork der Korkeiche 39,67 Gewichtstheile fette Säuren erhielt, fügt hinzu, dass die in dem Kork vorhandene Menge Fett (7,5 p. C.) selbstverständlich zu gering sei, um allein als Muttersubstanz der so bedeutenden Quantität fetter Säuren angesehen zu werden, man müsse daher der Substanz des Korkes selbst die Fähigkeit zugestehen, sich durch Salpetersäure in fette Säuren umzuwandeln. Da nun die in dem Kork vorhandene Cellulose, abgesehen von allem Anderen, schon ihrer geringen Menge wegen, ebenfalls nicht hinreichen würde, die Fettsäuren-Bildung zu erklären, so muss hierzu ein anderer Bestandtheil des Korkes gesucht werden. Es deutet also die Entstehung von Fettsäuren oder der Korksäure auf die Existenz eines Körpers in den verkorkten Membranen, der den Fetten verhältnissmässig nahe steht, durch seine Unlöslichkeit in

[1] PAYEN, *Compt. rend.* 48. Bd. S. 893.
[2] DOEPPING, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 45. Bd. S. 289.
[3] MITSCHERLICH, *ibid.* 75. Bd. S. 305.

allen indifferenten Lösungsmitteln andererseits sich aber wieder dem Holz und der Cellulose nähert. Es muss zugegeben werden, dass eine Substanz von den Eigenschaften von FREMY's Cutin die merkwürdige Thatsache erklären würde, dass der Kork der Salpetersäure gegenüber sich fast wie ein Fett verhält, indem er unter Umständen bis zu 40 p. C. fette Säuren liefert, während sich durch Lösungsmittel ein, allerdings im Verhältniss zu anderen Membranen bedeutendes, im Verhältniss zu der Menge der durch Salpetersäure entstehenden fetten Säuren aber geringes Quantum von Fett oder Wachs nachweisen lässt. Dass das, was FREMY als Cutin beschrieben hat, keine reine Substanz gewesen ist, ist unzweifelhaft; dennoch wird man auf anderem Wege dazu geführt, die Existenz einer oder mehrerer chemischer Verbindungen in dem Kork und der Cuticula vorauszusetzen, die einige der wesentlichen Merkmale von FREMY's Cutin besitzen muss.

Die Existenz eines fettsäurebildenden Membranbestandtheils führt naturgemäss auf die Frage nach der Herkunft der in dem Kork und der Cuticula vorkommenden Fette und Wachse. Gesteht man zu, dass das Cutin, wie dieser fettsäurebildende Membranbestandtheil nur der Kürze wegen genannt werden soll, gleichzeitig einige der Eigenschaften wahrer Fette und der Körper der Cellulosegruppe in sich vereinigt, so erscheint es gewissermassen als Uebergangsglied zwischen Cellulose und Fett. Die Fette würden aus dem Cutin, dieses wiederum aus der primären Cellulose durch allmähliche Umwandlungen hervorgehen. Statt dieses Fettbildungsprocesses, der also innerhalb der Membran verlaufen würde, könnte man andererseits den Ort der Fettbildung in das Innere der Zelle verlegen, wonach die in der Zellwand auftretenden Fette als Einwanderung aufzufassen wären. Die grosse Untersuchung A. DE BARY's[1] über die Wachsüberzüge der Epidermis lässt diesen Punkt unentschieden, da sich sowohl für die eine, als die andere Auffassung Gründe anführen lassen. Für die Entstehung des Wachses durch Umwandlung der Cellulose spricht der Umstand, dass in keinem der Untersuchung zugänglichen Fall das Auftreten von Wachs in dem von der Membran umschlossenen Raum sich nachweisen lässt. An besonders zur Untersuchung geeigneten Objecten kann man vielmehr mit der grössten Bestimmtheit erkennen, dass Wachs in dem Zellsaft durchaus nicht enthalten ist, und in dem Protoplasma auch nicht, es sei denn in einer mit den heutigen Hülfsmitteln nicht mehr erkennbaren Vertheilung. Die ersten erkennbaren Spuren von Wachs findet man in den Membranen, indem man dünne, senkrechte Schnitte durch dickwandige Epidermiszellen bis gegen 100° erwärmt, wobei das Wachs in Gestalt deutlich wahrnehmbarer, durchsichtiger Tropfen aus der Schnittfläche austritt. Man gelangt daher nach den anatomischen Ergebnissen allerdings zu dem Schluss, dass das Wachs in der Membran der Epidermiszellen und zwar hauptsächlich in der Cuticula und den Cuticularschichten erzeugt werden müsse. Allerdings ist hiermit noch nicht gesagt, dass es gerade die Cellulose der Membranen sein müsse, welche als Muttersubstanz des Wachses zu betrachten sei. Es können eben so gut andere Stoffe aus dem Zellinhalt in die Membran

[1] DE BARY, *Bot. Zeitg.* 1871 S. 128, 145, 161, 566, 573, 589, 605.

gelangen und hier eine Umwandlung zu Wachs erfahren, und es ist das letztere nach dem anatomischen Verfolg der Wachsbildung sogar der wahrscheinlichere Fall. Entstünde nämlich das Wachs aus der Cellulose oder der membranbildenden Substanz überhaupt, so müsste man erwarten, durch die Beobachtung eine Abnahme der Membran feststellen zu können. Da dies durch Wägungen nicht möglich ist, so bleiben die mikroskopischen Messungen als einziger Weg offen. DE BARY hat nun aber gefunden, dass mit der Wachsbildung eine Verminderung weder der Cellulose noch der cuticularen Substanz verbunden ist, sondern im Gegentheil meistens eine Vermehrung. Bei der Epidermis der Stämme und Aeste von *Acer striatum* nimmt z. B. nach DE BARY's Beobachtungen in dem Masse, als der Wachsgehalt der Membran steigt, auch die nach Extraction des Wachses zurückbleibende Membranmasse an Volumen zu, und zwar nicht nur deren stark cuticularisirte Gesammtmasse, sondern auch das nach Auskochungen mit Kali relativ rein übrig bleibende Cellulose skelett. „Freilich", fährt DE BARY fort, „ist hiermit die Ansicht, dass das Wachs aus einer Spaltung der Cellulose hervorgeht, nicht widerlegt, denn die zur Wachsbildung verbrauchte Cellulose könnte ja sofort wiedererseztt und übererseztt werden. Es soll dies keineswegs in Abrede gestellt, sondern nur darauf aufmerksam gemacht werden, wie jene Ansicht von der Entstehung des Wachses der ersten und unerlässlichsten thatsächlichen Grundlage entbehrt, wenn sie vielleicht auch richtig errathen ist. Sie wäre nun selbst auch ohne exactere Begründung sehr plausibel, wenn das Wachs an und in den aus relativ reiner Cellulose bestehenden Membranen oder Membrantheilen aufträte. Das ist aber nicht der Fall, die Wachsbildung ist gebunden an die Cuticula und die cuticularisirten Membranen als solche, in denen neben einer verschieden grossen Quantität Cellulose eigenthümliche andere, in ihrer chemischen Constitution nicht hinreichend genau bekannte Körper enthalten sind."

Dieses Zugeständniss, von competenter botanischer Seite ausgesprochen, giebt nun gerade Veranlassung, an der Entstehung des Wachses aus der Cellulose festzuhalten. Man hat sich die Umwandlung der Cellulose in Wachs doch auf keinen Fall als einen plötzlichen Uebergang des einen in das andere Molecül vorzustellen. Es wird vielmehr einer tiefgreifenden Spaltung des Cellulosemolecüls bedürfen, der Entstehung zahlreicher Zwischenproducte, es können hierbei Molecüle entstehen, die, nicht in Wachs oder Fett überführbar, in der Membran liegen bleiben, und alle diese Processe werden verhältnissmässig langsam verlaufen, da bald das eine, bald das andere Cellulosemolecül davon ergriffen werden wird. Es ist also eine Fülle von Zwischenproducten denkbar, und es wäre umgekehrt auffallend, wenn an dem Ort, wo so bedeutende Processe, wie Umwandlung von Cellulose in Fett vor sich gehen, keine Nebenproducte derselben aufgefunden werden sollten. Es ist daher erklärlich, dass in Wachs- oder Fettbildung begriffene Membranen aus relativ sehr unreiner Cellulose bestehen. Diese Verunreinigungen werden zum grossen Theil nur scheinbare sein, d. h. sie werden zum Theil für den Umwandlungsprocess der Cellulose in Fett oder Wachs wesentliche Zwischen- oder Nebenproducte vorstellen.

Es ist ferner zur Beurtheilung nicht zu vergessen, dass thatsächlich die Umbildung der verkorkten Membran, die von allem Löslichen befreit ist, in Fettsubstanzen möglich ist. Man erhält Fettsäuren aus Kork durch Oxydation mit Salpetersäure, also durch einen Process, den man in der mit dem atmosphärischen Sauerstoff in nächster Berührung stehenden Cuticula ohne Schwierigkeit vorauszusetzen im Stande ist. An der Entstehung der verkorkten Membran, der Korksubstanz, oder in der Ausdrucksweise FREMY's, des Cutins, aus Cellulose ist aber wohl nicht zu zweifeln. Das Cutin stellt also das Mittelglied zwischen Cellulose und Fett dar.

Mit Berücksichtigung der elementaren Zusammensetzung der Cellulose und der Fettsubstanz stellt sich die Umwandlung von jener in diese als ein Reductionsprocess dar. Es ist natürlich, dass hier in der oberflächlichsten Lamelle der Pflanze noch weniger an eine directe Herausnahme von Sauerstoff zu denken ist, als an anderen Orten. Auch hier bleibt indess der Weg offen, zur Erklärung an einen durch Abspaltung sauerstoffreicher Molecüle stattfindenden Reductionsprocess zu denken, wobei diese durch den atmosphärischen Sauerstoff jedenfalls weiter in die letzten Producte Kohlensäure und Wasser umgewandelt werden. Wie die Umwandlung von Stärke in Fette, so ist auch die Umwandlung von Cellulose in Fett und Wachs einer der vom chemischen Standpunkt aus am schwierigsten zu erklärenden Processe, um so schwieriger, als der Ort, wo er stattfindet, im letzteren Fall nicht das Protoplasma, sondern die von Sauerstoff umgebene äusserste Membran ist.

Für die Entstehung ätherischer Oele aus Cellulose gilt dasselbe, was früher (S. 120) bezüglich des gleichen Processes bei der Stärke gesagt worden ist, von der Umwandlung der Cellulose in Gummi wird bei diesem die Rede sein.

DIE BESTIMMUNG UND NACHWEISUNG DER CELLULOSE.

§ 30.

Die zur quantitativen Bestimmung der Cellulose anwendbaren Methoden sind zum Theil schon besprochen worden. Wie aus den Eigenschaften der Cellulose hervorgeht, kann das Princip aller dieser Methoden kein anderes sein, als die Cellulose möglichst rein und unverändert durch Zerstörung aller übrigen Stoffe abzuscheiden und zu wiegen. Begnügt man sich hierbei mit der Bestimmung desjenigen, was die Agriculturchemiker Rohfaser nennen, d. h. des Gemenges von Cellulose mit beliebigen Mengen Ligninsubstanz, so führt Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien zum Ziel. Man kocht 3—5 Grm. der betreffenden, vorher bei 100° getrockneten Substanz $^1/_2$ Stunde lang mit 200 C.-C. einer 1,25procentigen Schwefelsäure, lässt absitzen, decantirt, und kocht die gleiche Zeit mit dem gleichen Volumen Wasser. Hierauf kocht man den Rückstand wiederum $^1/_2$ Stunde mit 200 C.-C. einer 1,25procentigen Kalilauge, dann

nochmals mit 200 C.-C. Wasser, sammelt den Rückstand auf einem Filter von bekanntem Gewicht, wäscht ihn mit Alkohol und Aether, trocknet und wiegt. Ein aliquoter Theil dieses Gewichts wird schliesslich verbrannt zur Bestimmung der Aschenbestandtheile, einen zweiten Theil kann man zur Bestimmung der geringen übriggebliebenen Stickstoffmenge benutzen, die, auf stickstoffhaltige Substanz umgerechnet, nebst den Aschenbestandtheilen von dem Gewicht des Rückstandes in Abzug kommen. Die Resultate dieses Verfahrens sind ungenau, weil die erhaltene Rohfaser weit kohlenstoff- und wasserstoffreicher ist, als die Theorie erfordert, also nicht aus reiner Cellulose besteht.

Zur Bestimmung der reinen Cellulose dient das SCHULZE'sche Macerationsverfahren, dessen genaue Vorschrift bereits S. 144 mitgetheilt worden ist. Dasselbe liefert ein Product, in welchem sich zwar stets noch ein geringer Gehalt an Stickstoff nachweisen lässt, das aber trotzdem nach seiner Elementaranalyse für sehr reine Cellulose gehalten werden muss; doch scheint dies nicht immer der Fall zu sein. Es wird andererseits auch über die ungleichmässige und mit der Theorie nicht übereinstimmende Zusammensetzung des Rückstandes geklagt[1], ohne dass Gründe für diese bei genauester Einhaltung der Regeln erhaltenen Abweichungen angegeben werden könnten. Das ganze Verfahren scheint daher an dem Uebelstand zu leiden, dass man die zu seinem sicheren Gelingen nothwendigen Bedingungen nicht immer in der Hand hat. Ein zweiter Uebelstand ist die lange Zeitdauer, die die Operation beansprucht. Eine Methode zur schnellen und sicheren Ausführung der Cellulosebestimmung ist daher immer noch ein Desiderat.

In solchen Fällen, wo man es mit einer grösseren Reihe von Cellulosebestimmungen zu thun hat, kann man sich, wie J. KOENIG[2] bemerkt hat, auch einer indirecten Methode bedienen. Man bestimmt mit Hülfe der Elementaranalyse den Kohlenstoffgehalt der durch Abkochungen erhaltenen Rohfaser und kann daraus nach den gewöhnlichen Formeln der indirecten Analyse den Cellulosegehalt der Rohfaser berechnen, wenn ausserdem der Kohlenstoffgehalt der mit der Cellulose zu Rohfaser verbundenen Ligninsubstanz bekannt ist. Letzteren berechnet man in bekannter Weise aus dem Kohlenstoffgehalt der Rohfaser und aus deren nach dem SCHULZE'schen Verfahren bestimmten Cellulosegehalt. Die Grundlage des ganzen Verfahrens ist also ebenfalls die Methode von SCHULZE. Gelingt es nach der letzteren nicht, eine Cellulose mit dem richtigen Kohlenstoffgehalt von 44,4 p. C. abzuscheiden, so wird natürlich auch der Kohlenstoffgehalt der Ligninsubstanz falsch gefunden. Angenommen indess, es wäre gelungen, den Kohlenstoffgehalt des Lignins auf diese Weise richtig zu bestimmen, so liesse sich die Zunahme oder Abnahme der Cellulose in einer Rohfaser lediglich mit Hülfe der Elementaranalyse berechnen. Eine fernere, selbstverständliche Voraussetzung dieses Verfahrens ist die, dass die Ligninsubstanz den einmal bestimmten

---

[1] Vgl. HENNEBERG, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 8. Bd. S. 479; STOHMANN u. FUEHLING, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 13. Bd. S. 40.

[2] KOENIG, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 16. Bd. S. 419.

Kohlenstoffgehalt auch in allen weiteren Fällen beibehalte. Dies wird nun bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen selten anzunehmen sein. Das Lignin in der Rohfaser einer erwachsenen Keimpflanze wird wahrscheinlich einen anderen Kohlenstoffgehalt besitzen, als das in der Rohfaser einer sehr jungen. Es würde daher unzulässig sein, wenn man den durch Elementaranalyse und das SCHULZE'sche Verfahren gefundenen Kohlenstoffgehalt des Lignins benutzen wollte, um in der Rohfaser der erwachsenen Keimpflanze den Cellulosegehalt zu berechnen. Aus diesem Grunde beschränkt sich die Anwendbarkeit der sog. indirecten Methode mehr auf die Aufgaben der Thierphysiologie, bei welchen die Veränderung eines sich gleich bleibenden Futterstoffs durch den Thierkörper studirt werden soll.

DIE PFLANZENSCHLEIME.

§ 31.

An die eigentliche Cellulose schliesst sich eine grosse Reihe von Substanzen an, die man als Pflanzenschleime oder mit verschiedenen Specialnamen bezeichnet. Diese Stoffe documentiren ihre Zugehörigkeit zur Cellulose 1) aus histologischem Gesichtspunkt, weil sie grösstentheils Bestandtheile der Membranen sind (vgl. jedoch Orchisschleim) und nicht dem Zellinhalt angehören, 2) durch ihr Verhalten zu Jod, wodurch sie leicht blau bis violet gefärbt werden, 3) durch ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln, namentlich Salpetersäure, mit welcher sie Oxalsäure und keine Schleimsäure erzeugen. Durch die beiden letzterwähnten Eigenschaften unterscheiden sie sich von den ihnen sonst in äusseren Eigenschaften so nahe stehenden Gummiarten. Von der eigentlichen Cellulose unterscheiden sie sich durch ihr enormes, oft bis zur scheinbaren Lösung gehendes Aufquellungsvermögen in Wasser und durch die Leichtigkeit, mit welcher sie von Jod gebläut werden. In beiden Beziehungen ist allerdings eine feste Grenze nicht zu finden, da Uebergänge nach der Cellulose ganz allmählich stattfinden.

Die Pflanzenschleime entstehen vielleicht zum Theil durch successive Umwandlung fertig gebildeter Membranen, also in derselben Weise, auf welche auch wahre Gummiarten, Holz, Kork u. s. w. entstehen können. In anderen Fällen treten sie indess sofort bei ihrer Entstehung mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des fertigen Zustandes auf, und man kann sie daher nicht als Abkömmlinge der Cellulose ansehen. Es ist nur ein Wort, wenn man die Pflanzenschleime bei der Unbekanntschaft ihres Verhältnisses zu der Cellulose Modificationen derselben nennt. Man hat versucht, die Pflanzenschleime gewissermassen als ätherartige Verbindungen der Cellulose mit anderen Kohlehydraten (Dextrin, Gummi) aufzufassen, aus welchen durch einfache Spaltung mittels Säuren gewöhnliche Cellulose sich isoliren liesse (vgl. Quittenschleim). In diesem Fall würden sie der Glycodrupose und Glycolignose ERDMANN's (vgl. S. 151) analog zusammengesetzte Verbindungen sein. Diese Auffassung ist indess, wenn überhaupt berechtigt, doch nicht allgemein durchführbar, da die

meisten Pflanzenschleime beim Kochen mit Säuren einfach in Zucker übergehen, ohne dabei irgend welche Andeutung einer vorher eintretenden Spaltung zu geben.

Man kann die Pflanzenschleime nach ihrem Verhalten zu Jod und Wasser in verschiedene Gruppen eintheilen, nämlich 1) in Substanzen, die quellungsfähig sind und sich mit Jod ohne Weiteres blau färben, 2) Substanzen, die mit Wasser oft bis zu einer filtrirbaren Lösung aufquellen und sich mit Jod so leicht violet oder blau färben, dass schon die geringste Spur einer assistirenden Verbindung hinreichend ist, um die Färbung hervorzurufen, 3) Substanzen, welche in Wasser ebenfalls bis zur scheinbaren Lösung quellbar sind, sich aber mit Jod erst unter Assistenz von Schwefelsäure färben. Natürlich lassen sich diese Abtheilungen nicht streng gesondert halten.

Zu der ersten Gruppe gehören allein die Membranen der Sporenschläuche der Flechten, die nach C. NAEGELI[1] die merkwürdige Eigenschaft besitzen, sich mit Jod auch dann blau zu färben, wenn assistirende Verbindungen nicht gegenwärtig sind. Zu der zweiten Gruppe gehören die secundären Membranen der Cotyledonzellen mancher Leguminosen[2] (*Tamarindus indica*, *Hymenaea Coubaril*, *Schotia latifolia*), ferner die secundären Membranen aus den Cotyledonzellen von *Mucuna urens* und von Tropaeolum-Arten, oder aus den Albumenzellen vieler Primulaceen, Irideen und Liliaceen, die Membranen von *Cetraria islandica* und anderer Flechten[3], die Zellwände mancher Algen, z. B. *Sphaerococcus ciliatus*.[4] Alle diese Membranen bläuen sich mit Jod so leicht, dass die Färbung allein durch dieses ohne Assistenz einer anderen Verbindung einzutreten scheint, was indess nach C. NAEGELI thatsächlich nicht der Fall ist. Die Bläuung tritt erst ein, nachdem sich durch Einwirkung des Jods auf das Wasser und die organische Substanz eine sehr geringe Menge von Jodwasserstoffsäure gebildet hat. Zu der dritten Gruppe endlich gehören der Quittenschleim, der Orchisschleim und einige andere.

Alle diese der Cellulose verwandten Stoffe sind chemisch, sofern man darunter mehr versteht, als die Feststellung einiger mikrochemischer Reactionen, kaum untersucht. Nur wenige sind in möglichst reinem Zustand isolirt worden und haben dadurch das Recht auf eine eigene Benennung erworben. Diese sind:

1. Das Amyloid.[5] Hierunter versteht SCHLEIDEN den in Wasser

---

[1] NAEGELI, *Sitzungsber. d. k. b. Akad. zu München* 1863 I. Bd. S. 485.

[2] Vgl. SCHLEIDEN, *Beiträge zur Botanik* 1. Bd. Leipzig 1844 S. 168.

[3] Vgl. MOHL, *Vermischte Schriften* S. 340 u. 337.

[4] Bei *Sphaerococcus ciliatus* färbt sich auch das Wasser in der Umgebung des Präparats blau (MOHL, *loc. cit.* S. 338, vgl. auch *Grundzüge d. Anat. u. Physiol. d. vegetabil. Zelle* Braunschweig 1851 S. 190). Der Algenschleim, das Phytogelin KUETZING's (vgl. *Phycologia generalis* S. 32) färbt sich nach diesem mit Jod allein höchstens gelb. Das Phytogelin gehört also, wenn überhaupt zu den Pflanzenschleimen, wenigstens nicht zu der mit Jod sich leicht färbenden Gruppe.

[5] Nicht zu verwechseln mit dem S. 141 erwähnten künstlich herstellbaren sog. Amyloid. Beide Substanzen zeigen manche Uebereinstimmung, so dass sie als verwandt angesehen werden müssen. Weiter lässt sich aber ihr Verhältniss bei der ungenügenden Kenntniss, die man von beiden hat, nicht bestimmen.

löslichen Bestandtheil der oben unter 2 genannten Leguminosen. Kocht man die in kleine Stücke zerschnittenen Cotyledonen mit Wasser, so löst sich das Amyloid auf und bildet eine Art Kleister, der aber selbst bei bedeutender Verdickung beim Abkühlen nicht gelatinirt. Auch durch kaltes Wasser lässt sich das Amyloid ausziehen, wenn man die zerkleinerten Cotyledonen mit diesem in einem Porcellanmörser zerreibt. Die beim Kochen gebildete klebrige Flüssigkeit wird durch Jodlösung blassgelb bis dunkelgoldgelb gefärbt, durch weingeistige Jodlösung[1] wird sie dagegen als eine schön blaue Gallerte niedergeschlagen. Der blaue Niederschlag löst sich in destillirtem Wasser vollständig mit goldgelber Farbe auf. Durch absoluten Alkohol wird die Auflösung des reinen Amyloids in Wasser als Gallerte gefällt, die sich durch Jod nicht färbt. In verdünntem Aetzkali löst sich das Amyloid ähnlich wie in heissem Wasser, durch Zusatz von Säure und Jod wird es aus dieser Lösung blau gefällt.

Eine dem Amyloid ganz ähnliche Substanz hat B. Frank[2] aus *Tropaeolum majus* ausziehen können. Werden die Embryonen von ihrer korkigen Hülle befreit, pulverisirt, das Pulver durch Auswaschen in Leinewand, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr getrübt wird, von dem aus körniger stickstoffhaltiger Substanz bestehenden, stärkemehllosen Zellinhalt befreit, und das so erhaltene reine Zellgewebe mit Wasser gekocht, so erhält man eine gleichartige, gummöse, klare Flüssigkeit, die durch Filtriren von dem Zellgewebsrückstand getrennt werden kann. Alkohol schlägt daraus eine durchsichtige, bei fernerem Zusatz in weissen Flocken sich abscheidende Gallerte nieder. Wird die Lösung zur Trockne gebracht, so erhält man eine farblose, glasartige, amorphe Masse, welche sich nach Frank mit Jod sofort bläut. Die wässerige Lösung wird nur schwer von Jod gefärbt, nach einigen Tagen nimmt sie damit höchstens eine dunkelgrüne Färbung an. In Kupferoxyd-Ammoniak ist das Amyloid aus Tropaeolum unlöslich.

Die in Wasser lösliche Amyloidsubstanz macht nur einen geringen Theil der betreffenden Membran aus. Erschöpft man diese möglichst mit Wasser, so bleibt trotzdem scheinbar der grösste Theil in weichem, aufgelockerten Zustand zurück, zeigt aber immer noch die Färbung durch Jod mit derselben Leichtigkeit, wie im ursprünglichen Zustand. Die Muttersubstanz des Amyloids von *Tropaeolum majus* ist Stärke. Wie nach Frank die Untersuchung der Entwicklung zeigt, bestehen die Cotyledonzellen zur Zeit, wo der Embryo eben ausgewachsen ist, noch lediglich aus den dünnen primären Membranen, welche durch Jod keine blaue Färbung annehmen; sie enthalten neben Protoplasma in reichlicher Menge Stärkemehl. Alsbald erscheint nun auf der Innenseite der primären Zellwand die erste Anlage der secundären Membran als ein sehr dünner, schon in diesem Stadium sich bläuender Wandbeleg. Sie nimmt nun allmählich an Mächtigkeit zu, während in gleichem Masse die Stärkekörner durch Auflösung an ihren Rändern verflüssigt werden, bis mit Vollendung

[1] Eine solche enthält nach kurzer Zeit assistirende Jodverbindungen.

[2] Frank, Pringsheim, *Jahrb. für wiss. Bot.* 5. Bd. S. 15.

der Zellmembranen der Stärkegehalt der Zelle erschöpft ist. Beim Keimen werden die secundären Membranen wieder verflüssigt.

Dasselbe Verhalten, wie die Membranen der Cotyledonzellen von *Tropaeolum majus*, zeigen nach FRANK auch Albumenzellen vieler Primulaceen. Kocht man die zerkleinerten Samen von *Primula officinalis* mehrere Stunden mit Wasser aus und filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Eindampfen eine ähnliche gummiartige, spröde Masse, wie bei Tropaeolum, hinterlässt.

2. Das Lichenin oder die Moosstärke ist der lösliche Bestandtheil der Membranen von *Cetraria islandica* und von anderen Flechten. Zur Darstellung der Substanz übergiesst man nach W. KNOP und G. SCHNEDERMANN[1] die Flechte mit reichlichen Mengen concentrirter Salzsäure, verdünnt nach längerem Maceriren mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit Alkohol. Der Niederschlag wird durch Behandlung mit absolutem Alkohol von Wasser befreit. Das Lichenin besitzt die Formel $C_6H_{10}O_5$. Es ist eine farblose oder schwach gelbliche, spröde, durchscheinende Masse, die in kaltem Wasser aufquillt, und beim Kochen mit Wasser eine vollkommen klare Lösung bildet. Die heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Das aufgequollene Lichenin färbt sich mit Jod sehr rasch blau, das durch Kochen gelöste wird auf Zusatz von Jod nicht mehr blau, eben so wenig die Gallerte, zu welcher die Lösung beim Abkühlen gesteht. Entzieht man der letzteren aber ihren Wassergehalt durch Alkohol, so erhält man sie wieder in ihrem früheren Zustand, sie quillt dann mit Wasser wieder auf und nimmt mit Jod wieder die blaue Farbe an. Das Lichenin kann sich mit Metalloxyden verbinden. Bei Behandlung mit Schwefelsäure entsteht eine nicht näher untersuchte Zuckerart, Salpetersäure liefert Oxalsäure.

3. Der Quittenschleim bildet nach den Untersuchungen von FRANK[2] die secundäre Membran der oberflächlichen Zellen des Samens. Im unreifen Zustand werden diese Zellen aus den dünnen, primären Membranen gebildet, welche weder aufquellen noch mit Jod und Schwefelsäure sich blau färben, und ihr Inhalt besteht aus einem trüben Protoplasma, welches nur spärlich Stärkekörnchen enthält. Später lagern sich dann die kappenförmigen Verdickungsschichten auf der Innenseite der Aussenwand ab. Dieser Process erfolgt ziemlich rasch, so dass binnen kurzer Zeit die Zellen bis auf eine im Grunde liegende, kleine, oft ganz undeutliche Zellhöhle mit den Verdickungsschichten ausgefüllt und dafür ihres Inhalts verlustig gegangen sind. Der durch Aufquellen des Samens und Ausdrücken durch Leinwand gewonnene und bis zur Dünnflüssigkeit mit Wasser verdünnte Schleim stellt indess selbst nach dem Kochen keine homogene, sondern an den Getässwänden wellig herabrinnende Flüssigkeit dar, welche sich beim Filtriren durch Papier in ein homogenes Filtrat und einen auf dem Papier zurückbleibenden gallertartigen Schleim scheiden lässt. Noch leichter sind beide Theile zu trennen durch Zusatz

[1] KNOP u. SCHNEDERMANN, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 55. Bd. S. 164.

[2] FRANK, *Journ. f. prakt. Chemie* 95. Bd. S. 479 u. PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 5. Bd. S. 7.

von Kalilauge oder Säure, wodurch der unlösliche Theil coagulirt wird und nach dem Auswaschen des Fällungsmittels als Coagulum zurückbleibt.

Roher Quittenschleim wird durch neutrales, sowie basisch essigsaures Blei als weisse Gallerte ausgeschieden, ebenso durch Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Eisenchlorid. Wird er mit Salpetersäure erhitzt, so entsteht Oxalsäure, keine Schleimsäure. Die wässerige Lösung des nicht coagulirbaren Theils stellt nach dem Eindampfen eine glasartig amorphe Masse dar, welche durch Jodlösung nach dem Eintrocknen weinroth gefärbt wird. Zusatz von Wasser bringt hierauf eine sehr bald wieder verschwindende blaue Farbe hervor. Dagegen erzeugt Schwefelsäure und Jod eine viel beständigere, tiefe Bläuung. Der in Wasser vertheilte Schleim nimmt diese Färbung nie an. Alkohol fällt den löslichen Theil des Quittenschleims. Auch in der kalihaltigen Flüssigkeit bringt derselbe eine Trübung hervor, welche sich nach einiger Zeit als käsig flockiger Niederschlag absetzt. Es ist dies die Kaliverbindung des löslichen Theils.

Der in Wasser, Kali und Säuren unlösliche Theil des Quittenschleims stellt, zur Trockne gebracht, ebenfalls eine spröde amorphe Masse dar, welche ganz dasselbe Verhältniss zu Jod und zu Schwefelsäure zeigt, wie der lösliche Theil. Bei tagelanger Digestion mit verdünnter Schwefelsäure erhält er sich unverändert als unlösliche, weisse Flocken, nur in ziemlich concentrirter Schwefelsäure quillt er auf und löst sich, wird aber auf Zusatz von Wasser, wie die gewöhnliche Cellulose, in weissen Flocken wieder niedergeschlagen.

W. Kirchner und B. Tollens[1] haben versucht, das Verhältniss zwischen dem in Säure unlöslichen und löslichen Theil des Quittenschleims in einer anderen Weise darzustellen. Hiernach ist der Quittenschleim eine durch Säuren spaltbare Verbindung von gewöhnlicher Cellulose und Gummi. Zur Gewinnung des reinen Quittenschleims verfahren Kirchner und Tollens folgendermassen: Der durch Digestion der Quittenkerne mit Wasser erhaltene zähe, klare Schleim wird durch ein Haarsieb abgegossen, zum Kochen erhitzt und, so lange er dünnflüssig ist, durch dichtes Leinen filtrirt. Man erhält so eine klare Flüssigkeit, welche unter dem Mikroskop einzelne Beimengungen von kleinen Körperchen wie Häutchen zeigt. Dieselbe wird auf $^1/_3$ eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und mit so viel starkem Alkohol versetzt, dass der Schleim gefällt wird. Er stellt in dieser Weise erhalten nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine fasrige, grauweisse Masse dar, die mit Wasser zwar etwas aufquillt und gallertartig wird, aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge den ursprünglichen Schleim zurückbildet. Die Formel dieses Präparats ist (aschefrei berechnet) $C_{18}H_{28}O_{14}$. Kocht man dasselbe mit seinem 150fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich Flocken aus und in der Flüssigkeit lässt sich neben Zucker ein gummiartiger Körper nachweisen. Kirchner und Tollens haben diese drei Producte quantitativ verfolgt, wobei sich herausstellte, dass die abgeschiedenen Flocken etwa 34 p. C. des angewandten Schleims ausmachten, und

[1] Kirchner u. Tollens, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 175. Bd. S. 205.

zwar erfolgte diese Abscheidung sehr rasch, so dass sie nach etwa 5 Minuten langem Kochen der Hauptsache nach vollendet war. Bei längerem Kochen mit der Säure tritt dagegen eine fortwährende Verminderung des in Lösung bleibenden Gummis und eine entsprechende Vermehrung des Zuckers ein. Was die Natur dieser drei aus Quittenschleim hervorgehenden Substanzen anlangt, so halten KIRCHNER und TOLLENS, wie erwähnt, die abgeschiedenen Flocken für reine Cellulose. Sie zeigen mit Jod Braunfärbung, mit Jod und Schwefelsäure ziemlich gleichmässige Blaufärbung. In Kupferoxyd-Ammoniak ist indess nur etwas mehr als 50 p. C. löslich. Das in Lösung bleibende Gummi, sowie der Zucker, sind noch nicht näher untersucht. Ersteres dreht die Polarisationsebene stark nach links, wurde jedoch einmal inactiv oder sehr schwach rechtsdrehend erhalten, letzterer war rechtsdrehend, syrupförmig und reducirte FEHLING'sche Flüssigkeit. KIRCHNER und TOLLENS halten denselben für ein weiteres Umwandlungsproduct des primär bei der Spaltung des Schleims sich bildenden Gummis, wofür das umgekehrte Verhältniss spricht, in welchem beide Substanzen in der Flüssigkeit sich finden. Die Spaltung des Quittenschleims durch den Einfluss der Säure lässt sich, mit Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse, durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{18}H_{28}O_{14}}_{\text{Schleim}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Cellulose}} + 2\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Gummi}}$$

ausdrücken, d. h. $^1/_3$ des Schleims wird nach Vollendung der Reaction als Cellulose wieder gefunden.

Die Auffassung des Quittenschleims als Celluloseverbindung steht mit den älteren Untersuchungen über denselben nicht recht im Einklang. Nach FRANK kann man die in dem Schleim aufgequollene Cellulose schon durch Filtriren entfernen, es kann also keine Rede davon sein, diese chemisch verbunden in dem Schleim anzunehmen, und diese filtrirbare Cellulose hält FRANK für denselben Körper, der auch durch Säuren coagulirt wird. Es ist möglich, dass dieser Schluss irrthümlich ist, und dass der durch Säuren coagulirbare Theil eine andere Zusammensetzung besitzt, als der durch das Filter abtrennbare. Dann würde ersterer der durch Kochen mit Säuren abspaltbaren Cellulose von KIRCHNER und TOLLENS entsprechen, und es würde dies ein Beweis sein, dass die Celluloseverbindung, als welche die Genannten den Quittenschleim ansehen, zu ihrer Spaltung einfach Zusatz von Säuren, ohne weiteres Erhitzen, bedürfe. KIRCHNER und TOLLENS geben nun zwar auch an, dass die Spaltung sehr rasch sich vollziehe und nach 5 Minuten im Wesentlichen bereits vollendet sei, da sie aber zur Darstellung ihres Präparats dasselbe mit Salzsäure und Alkohol fällen, so müsste, im Grunde genommen, die der Spaltung mit Schwefelsäure unterworfene Masse bereits gespalten sein. Ferner entspricht unter den gemachten Annahmen der durch Säure nicht coagulirbare Theil des Quittenschleims dem durch Spaltung erhaltenen Gummi von KIRCHNER und TOLLENS. Da diese Substanz aber nach FRANK mit Jod und Schwefelsäure sich tiefblau färbt, so ist sie immer

ıoch als Cellulosemodification anzusehen, und es ist daher unzulässig, sie ıls Gummi zu bezeichnen.

An den Quittenschleim schliessen sich in chemischer und histologischer Beziehung eine grosse Reihe von Schleimen an, welche die Verdickungsschichten der Seitenwände der oberflächlichen Zellen von Samen ›der Pericarpien darstellen. Hierzu gehört der Schleim der Salvia-Arten ınd andere, die jedoch sämmtlich chemisch nicht näher untersucht sind, ich indess mit Jod und Schwefelsäure intensiv bläuen.[1]

4. Der Schleim der Orchisknollen. Derselbe gehört in chemischer Beziehung ebenfalls unter die Cellulosemodificationen, wenngleich ır nach FRANK[2] nicht als Bestandtheil der Membranen, sondern als Zellnhalt zu betrachten ist. Das Parenchym der Salepknollen besteht aus ;weierlei Zellarten, nämlich aus kleineren, einen wässrigen Saft führenden ınd mit Stärkekörnern erfüllten, und aus zwischen diesen zerstreuten grösseren Zellen, die den Schleim in höchst concentrirter Form einschliessen, dagegen durchaus keine körnigen Elemente enthalten, nur in der Mitte des schleimigen Inhalts liegt ein Bündel nadelförmiger Krystalle von oxalsaurem Kalk.

Der Schleim entsteht dadurch, dass in den jungen, noch mit Protoplasma erfüllten Zellen an einer Seite des Zellkerns das Bündel nadelförmiger Krystalle anschiesst und alsbald in einem kleinen, klaren Schleimtröpfchen eingebettet erscheint. Letzteres vergrössert sich dann rasch, drängt das Protoplasma sammt dem Zellkern gegen die Wand der Zelle, die letzteren Bildungen schwinden, und der Schleim stellt den alleinigen Inhalt der Zelle dar. Im nächsten Frühjahr wird während der Entwicklung der oberirdischen Pflanze und der neuen Knolle schliesslich der Schleim resorbirt. Zur Darstellung des Schleims zieht man einfach pulverisirte Salepknollen mit kaltem Wasser aus und filtrirt. Die fast klare und farblose Flüssigkeit giebt beim Abdampfen eine gummiartige Masse, welche bei 100° ihr hygroskopisches Wasser verliert und bei 160° sich zu zersetzen beginnt. Sie nimmt mit Jod allein nur eine gelbe, mit Jod und Schwefelsäure aber eine schmutzig violete bis blaue Farbe an. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol in weissen Flocken gefällt, Säuren und Alkalien geben keine Fällung, Bleiessig fällt sofort, neutrales Bleisalz erst nach einiger Zeit einen reichlichen, weissen, gallertartigen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure erhält man einen Kupferoxyd reducirenden Zucker. Mit Salpetersäure entsteht nur Oxalsäure, keine Schleimsäure. Durch wiederholtes Fällen mit Alkohol und verdünnter Salzsäure lässt sich der Aschengehalt des Schleims sehr bedeutend (bis auf weniger als 0,1 p. C.) herabdrücken, dagegen bilden stickstoffhaltige Körper kaum zu entfernende Verunreinigungen. In einem bis zu 0,57 p. C. Asche gereinigten Schleim fand FRANK noch 1,3 p. C. Stickstoff.

---

[1] Vgl. FRANK, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 5. Bd. S. 9.
[2] FRANK, *ibid.* S. 20.

DIE GUMMIARTEN.

§ 32.

Die Gummi sind sämmtlich amorphe, nicht organisirte Substanzen, welche in Alkohol unlöslich sind und in Wasser entweder sich lösen oder damit ausserordentlich stark aufquellen. Von den ihnen äusserlich nahe stehenden Pflanzenschleimen unterscheiden sie sich, wie bereits bei diesen bemerkt, dadurch, dass sie weder mit Jod noch mit Jod und Schwefelsäure sich blau färben und bei Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure erzeugen. In Bezug auf sonstige Verhältnisse lassen sich zwischen den beiden Gruppen keine durchgreifenden Unterschiede aufstellen. Die wahren Gummiarten sind allerdings zum Theil als wirkliche Desorganisationsproducte fertiger Membranen anzusehen (Kirschgummi, Bassoragummi), anderentheils können sie aber, wie Pflanzenschleime, sofort im fertigen Zustand ausgeschieden werden, wobei ihre nächst nachweisbare Muttersubstanz Stärke ist. Sie bilden dann normale Bestandtheile der lebenden Zelle und können bald als Bestandtheil der Zellwand, bald als Zellinhalt auftreten.

1. Das Arabin oder die Arabinsäure. Diese Substanz besitzt bei 100° getrocknet die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.[1] Sie bildet den Hauptbestandtheil des aus der Rinde verschiedener, in Arabien, Aegypten, Senegambien etc. einheimischer Acacienarten in dickflüssigem Zustand hervorquellenden und an der Luft eintrocknenden, arabischen oder Senegall-Gummis. Ausserdem scheint es sich noch in sehr vielen anderen Pflanzen zu finden, so, wie man annimmt, in dem aus Kirsch- und Pflaumenbäumen ausfliessenden Gummi neben Cerasin. Doch ist der Beweis der Identität dieser gummiartigen Producte mit dem Arabin nicht erschöpfend geführt. Arabinsäure, die mit der des arabischen Gummis vollständig übereinstimmt, findet sich dagegen nach C. Scheibler's[2] genauen Untersuchungen in dem Gummi der Zuckerrüben.

Das arabische Gummi ist nicht reine Arabinsäure, sondern enthält jedenfalls noch eine Reihe anderer Substanzen, die ebenfalls, wie die Arabinsäure selbst, optisch activ sind. Es geht dies aus den ungemein verschiedenen Drehungswinkeln hervor, die man an guten arabischen Gummisorten verschiedener Abstammung beobachten kann. Scheibler fand z. B. $[\alpha]$

$= -29{,}2$	für ein	Gummi	arabicum	bezeichnet	Levantine	nat.
$= -30{,}0$	„	„	„	„	„	elect.
$= +37{,}3$	„	„	„	„	Sennary	„
$= +46{,}1$	„	„	„	„	„	in granis
$= -28{,}8$	„	„	„	Senegal de fleuve		

[1] Die Beziehungen der Arabinsäure zu anderen Substanzen, sowie ihre Eigenschaften, rechtfertigen es, wenn sie trotz der abweichenden Formel in diesem Abschnitt behandelt wird.

[2] Scheibler, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 6. Bd. S. 612.

Der ungleiche Gehalt der verschiedenen Handelssorten des Gummis an wahrer Arabinsäure geht ferner aus der Verschiedenheit der Producte hervor, welche man durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erhält. Reine Arabinsäure liefert hierbei krystallinische Arabinose, während das arabische Gummi häufig neben dieser noch sehr wesentliche Mengen eines syrupösen, nicht krystallisirbaren Zuckers erzeugt. Das Rübengummi ergab SCHEIBLER stets weit mehr krystallisirende Arabinose und weniger syrupösen Zucker, als die Gummiarten des Handels. Die Gummisorten sind daher wechselnde Gemische aus wenigstens zwei Körpern, so zwar, dass das Rübengummi ein Gemisch ist, bestehend aus einem Arabinose liefernden Hauptbestandtheil, der stark links dreht, und einem Nebenbestandtheil, der rechts dreht und einen flüssigen Zucker giebt, während bei dem Gummi arabicum das Mengenverhältniss sich mehr oder weniger umgekehrt gestaltet, d. h. der links drehende, Arabinose liefernde Bestandtheil in geringerer Menge vorhanden ist, und der rechts drehende vorwaltet.

Ausser den erwähnten, nicht näher bekannten Substanzen enthält das Gummi immer noch geringe, etwa 3—4 p. C. betragende Mengen Mineralbestandtheile, namentlich von Kalium, Calcium und Magnesium[1], die mit der Arabinsäure des Gummis zum grössten Theil in chemischer Verbindung sind. Zur Isolirung der Arabinsäure und zu ihrer Darstellung löst man das Gummi arabicum in kaltem Wasser zu einem möglichst dicken Schleim, colirt denselben, setzt Salzsäure oder Essigsäure[2] zu bis zu stark saurer Reaction und fällt das Arabin mit Alkohol. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gelingt es, das Arabin möglichst rein, aber doch nicht ganz aschefrei zu erhalten. Man erreicht dieses Ziel nach SCHEIBLER verhältnissmässig am leichtesten, wenn man die vorläufig gereinigte Arabinsäure nochmals in wenig Wasser löst, und diese Lösung in einem verschliessbaren, hohen Cylinder mit nur so viel Alkohol versetzt, dass nur ein kleiner Theil der Säure sich ausscheidet. Nach mehreren Wochen hat sich dann ein unreiner Bodensatz abgelagert, der die meisten Aschenbestandtheile enthält, und die überstehende abgehobene Lösung giebt nun beim völligen Ausfällen mit Alkohol eine wesentlich reinere Arabinsäure. Auf diese Weise ist es freilich nicht möglich, jene oben erwähnten, das Rotationsvermögen beeinflussenden Substanzen zu entfernen, und man erhält daher je nach dem Material, von dem man ausgeht, Arabinsäuren ganz verschiedener Beschaffenheit. So erhielt SCHEIBLER aus einem käuflichen, rechtsdrehenden Gummi nach dem eben geschilderten Verfahren eine Arabinsäure mit einem Drehungsvermögen von 42,4° nach rechts. Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass das, was früher als Arabin oder Arabinsäure beschrieben worden ist, häufig ein Gemenge äusserlich ähnlicher, aber nicht identischer Körper gewesen sein wird. Unter diesen Umständen ist es für das Weitere erforderlich, das bestimmt zu definiren, was hier unter der Bezeichnung Arabinsäure gemeint sein soll. Wir ver-

---

[1] Ueber die Asche verschiedener Gummiarten vgl. LOEWENTHAL u. HAUSMANN, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 89. Bd. S. 112.

[2] Essigsäure ist nach SCHEIBLER vorzuziehen, weil dieselbe in der Kälte nicht invertirend wirkt, und die meisten essigsauren Salze in Alkohol löslich sind.

stehen hier mit SCHEIBLER unter Arabinsäure eine Substanz, welche beim Kochen mit Schwefelsäure einen krystallisirten Zucker, Arabinose, liefert, und deren spec. Drehungsvermögen ungefähr = — 98,5° ist. Die Arabinsäure in dieser Umgrenzung kommt in dem arabischen Gummi vor, wie man aus dem Auftreten von Arabinose unter dessen Zersetzungsproducten mit Schwefelsäure schliessen muss, es scheint aber bis jetzt unmöglich, sie aus diesem Material zu isoliren, und sie von den gleichzeitig vorkommenden, nahe verwandten Substanzen zu befreien. Zu diesem Zweck hätte man sein Augenmerk auf das Drehungsvermögen des Rohmaterials zu richten. Je stärker die Lösung desselben die Ebene des polarisirten Lichts nach links ablenkt, desto reicher wird es an wahrer Arabinsäure sein, desto leichter wird daher deren Reindarstellung gelingen.

Zur Darstellung reiner Arabinsäure eignet sich nach SCHEIBLER am besten das Rübengummi, welches, wie schon erwähnt, verhältnissmässig reich an dieser, arm an arabinähnlichen Substanzen ist. Die Zuckerrüben enthalten die Arabinsäure wahrscheinlich vollständig oder wenigstens zum grösseren Theil in unlöslicher Form, d. h. in der Modification der Metarabinsäure. Der frische, ohne Wasserzusatz erzielte Rübenbrei wird durch Pressen möglichst vom Saft befreit, worauf man die rückständigen Presslingskuchen in Alkohol von 86—90 p. C. Tr. in zerbröckeltem Zustand einträgt und damit einige Stunden kalt in Berührung lässt. Man presst darauf die alkoholische Lösung ab und wiederholt diese Behandlung mit Alkohol noch einmal in gleicher Weise. Der Alkohol nimmt hierbei den Zucker, sowie die meisten übrigen Nichtzuckerstoffe fast eben so gut und vollständig weg, als es durch Maceration mit Wasser geschehen würde, nur mit dem Unterschied, dass das Metarabin des Zellgewebes darin nicht aufquillt und löslich wird. Nach dem Abpressen des Alkoholaufgusses bringt man die Presslinge in kaltes Wasser, erhitzt einige Zeit, um den Alkohol zu verflüchtigen und das Metarabin aufzuquellen, setzt dann reine Kalkmilch zu, bis zur stark alkalischen Reaction, und erwärmt auf dem Wasserbade. Unter dem Einfluss des Kalkes verwandelt sich das unlösliche Metarabin in lösliche Arabinsäure, die als Kalksalz in Lösung geht. Man behandelt die Flüssigkeit zur Abscheidung des überschüssigen Kalkes mit Kohlensäure, verdampft das Filtrat auf ein kleines Volumen, filtrirt nochmals, um die Ausscheidungen zu entfernen, versetzt mit Essigsäure und verfährt zur Abscheidung der an die Arabinsäure gebundenen Metalloxyde wie oben geschildert.

Künstlich lässt sich die Arabinsäure aus anderen Verbindungen nicht erzeugen. A. W. HOFMANN[1] hat zwar beobachtet, dass Schiessbaumwolle, die über 10 Jahr in einem gutverschlossenen Gefäss aufbewahrt worden war, nach vorgängigem Zerfallen zu einer pulvrigen Substanz zu einer mit Oxalsäurekrystallen durchsetzten Masse zerflossen war, die alle Eigenschaften des gewöhnlichen Gummis zeigte; es scheint indess, als ob die Aehnlichkeit dieses Productes mit dem Gummi mehr nach äusseren Eigenschaften beurtheilt worden sei, was bei dieser Gruppe von Verbindungen einen sicheren Anhalt durchaus nicht gewährt.

[1] HOFMANN, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 115. Bd. S. 282.

Die Arabinsäure ist nach NEUBAUER[1] eine weisse, amorphe Masse, die sich noch feucht leicht in Wasser zu einem Schleim löst. Die Lösung röthet Lakmus stark und treibt aus kohlensauren Salzen Kohlensäure aus. Von Weingeist und Aether wird das Arabin nicht gelöst. Die wässrige Lösung des absolut reinen Arabins wird aber durch Alkohol nicht gefällt und bleibt auch nach wochenlangem Stehen klar, höchstens zeigt sich ein schwaches Opalesciren, ohne dass eine eigentliche Fällung eintritt. Der Zusatz eines Tropfens Salz- oder Salpetersäure oder einer Salzlösung bewirkt dagegen eine augenblickliche Fällung in einer solchen Mischung; an dieser charakteristischen Reaction kann man die Reinheit der Arabinsäure erkennen. Von dem molecularen Drehungsvermögen der Arabinsäure war bereits oben die Rede.

Als entschiedene Säure vermag die Arabinsäure mit Metallen Salze zu bilden, die, wenn sie überhaupt im reinen Zustand erhalten worden sind, sehr complicirte Verhältnisse zeigen. Aus einer mit Kalkwasser versetzten Arabinlösung erhielt NEUBAUER[2] durch Alkoholzusatz eine Kalkverbindung, die nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $CaO12(C_6H_{10}O_5)$ zeigte und sich in Wasser leicht zu Schleim löste. Aus der durch Kochen von Arabin mit Wasser und überschüssigem Kalkhydrat erhaltenen Flüssigkeit schied Alkohol dagegen ein Salz von der Zusammensetzung $CaO\,4(C_6H_{10}O_5)$ ab, welches sich gleichfalls in Wasser löste. Kalkverbindungen mit noch complicirterer Formel, sowie Verbindungen mit Kalium, Barium und mit schweren Metallen sind von NEUBAUER und HECKMEIJER[3] untersucht worden. Neutrales essigsaures Blei fällt Arabin nicht, aber Bleiessig erzeugt auch in den verdünntesten Lösungen desselben einen weissen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, und da Dextrin hierdurch nicht gefällt wird, so bietet das Bleisalz ein Mittel dar zur Unterscheidung beider Körper.

In ähnlicher Weise nichtssagend sind auch die wenigen bekannten Verbindungen des Arabins mit Säuren. Verreibt man Gummi unter gleichzeitiger Abkühlung mit 3 Thln. rauchender Salpetersäure bis zur Lösung, so scheidet sich auf Zusatz von 20—30 Thln. Wasser eine Verbindung $C_6H_9(NO_2)O_5$ als weisse, nach dem Trocknen hornartige, in starkem Weingeist lösliche Masse ab, während bei Anwendung von 5 Thln. rauchender Salpetersäure nebst 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure unter gleichen Umständen die Verbindung $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ erhalten wird.

Durch verschiedene Mittel lässt sich die Arabinsäure in eine Modification überführen, die man als Metarabinsäure oder Metarabin bezeichnet, als welche sie eine glasartig durchsichtige Masse bildet, die in Wasser unlöslich ist und damit nur froschlaichartig aufquillt. Schon längeres Trocknen der im frischen Zustand leicht löslichen Arabinsäure bei 100° ist hinreichend, diese Umwandlung zu bewirken. Gewisse, scheinbar geringfügige Umstände verzögern oder beschleunigen nach

---

[1] NEUBAUER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 102. Bd. S. 105.
[2] NEUBAUER, *Journ. f. prakt. Chemie* 62. Bd. S. 193.
[3] HECKMEIJER, *Jahresbericht f. Chemie* 1858 S. 482.

C. Barfoed's[1] Untersuchungen diesen Process. Bei diesen Angaben ist indess zu berücksichtigen, dass sie sich auf Arabinsäurepräparate aus verschiedenen, allerdings reinen Gummisorten des Handels beziehen. Da man nun seit den oben mitgetheilten Untersuchungen von Scheibler über das Polarisationsvermögen verschiedener reiner Gummisorten annehmen muss, dass die aus ihnen herstellbare Arabinsäure mit anderen ihr nahestehenden chemischen Verbindungen sehr verunreinigt sein kann, so liegt die Vermuthung nahe, dass wenigstens ein Theil der von Barfoed beobachteten merkwürdigen Thatsachen durch solche starke Verunreinigungen zu erklären sein möchte. Nach Barfoed ist der Uebergang der löslichen Arabinsäure in die unlösliche Metarabinsäure nicht allein von ihrer Reinheit und ihrem Trockenheitszustande bedingt, sondern auch von der Art, wie das verwendete Gummi behandelt worden ist. Er tritt leichter ein, wenn das Gummi in trockenem Zustand erwärmt worden ist, bevor es gelöst wurde, um mit Salzsäure und Alkohol von den Metallen befreit zu werden, und schwieriger, wenn das Gummi als Lösung lange gestanden hat oder erwärmt worden ist, bevor es weiter behandelt wurde. Es ist sogar möglich, aus einer Gummilösung, die 24 Stunden bei 100° gestanden hat, eine Arabinsäure herzustellen, welcher die Eigenschaft, beim Trocknen bei 100° die Löslichkeit zu verlieren, gänzlich fehlt, und welche erst bei 130° ihre Löslichkeit verliert.

Auch durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure wird lösliche Arabinsäure in ihre unlösliche Modification verwandelt. Giesst man syrupdicke Gummilösung zu dieser Säure und lässt die aufschwimmende Schicht längere Zeit damit in Berührung, so wird dieselbe nach Fremy[2] zu einer selbst in siedendem Wasser unlöslichen Membran verwandelt.

Der umgekehrte Process, nämlich die Verwandlung der unlöslichen Modification in die lösliche, geht vor sich, wenn man die erstere mit löslichen Metalloxyden erwärmt, wobei sie als Salz in Lösung geht und aus diesem durch Säure und Alkohol wieder in der löslichen Form abgeschieden werden kann.

Die Metarabinsäure findet sich in den Rüben und, nach Aussage Fremy's, als unlösliches metarabinsaures Kalksalz in dem Gummi der Kirsch-, Pfirsich- und Pflaumenbäume, hier vermischt mit löslichem, arabinsauren Kalk. Nach diesem Vorkommen heisst auch die Metarabinsäure Cerasin. Sichere Beweise für die Identität des Kirschgummis mit dem arabischen Gummi fehlen übrigens. Es ist weder das Verhalten zu polarisirtem Licht noch zu verdünnter Schwefelsäure untersucht. Man kennt daher den aus dem Cerasin entstehenden Zucker nicht.

An die Metarabinsäure schliesst sich eine andere, neuerdings von E. Reichard[3] beschriebene Substanz an, welche zu der Arabinsäure in einem ähnlichen Verhältniss zu stehen scheint, wie jene, das Pararabin. Zur Darstellung dieser Verbindung werden Möhren oder Runkelrüben nach dem Zerreiben durch Pressen vom Safte befreit, der Pressrückstand

[1] Barfoed, *Journ. f. prakt. Chemie* N. F. 11. Bd. S. 186.
[2] Fremy. *Compt. rend.* 50. Bd. S. 124.
[3] Reichard, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 8. Bd. S. 807.

mit Wasser völlig ausgelaugt, sodann mit Alkohol behandelt, um alles Lösbare zu entfernen. Das so erhaltene Pflanzengewebe wird mehrere Stunden mit einprocentiger Salzsäure digerirt, sodann bis zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit durch Abpressen geschieden. Zusatz von Alkohol scheidet aus dieser Flüssigkeit sehr rasch einen gallertartigen bis flockigen Niederschlag ab, der, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, ein leicht zerreibliches, weisses Pulver darstellt. Dasselbe quillt mit Wasser ziemlich rasch zu einer Gallerte auf, welche sich bei Zusatz einer Säure und beim Erwärmen löst. Alkalien, wie Alkohol, fällen die Substanz wieder aus. Die Zusammensetzung des Pararabins ist ebenfalls $C_{12}H_{22}O_{11}$ bei 100° getrocknet. Von der Arabinsäure unterscheidet sich das Pararabin dadurch, dass es neutral ist, während erstere sauer reagirt und Carbonate zersetzt, dass es durch Alkali aus der sauren Lösung gefällt wird, während die Arabinsäure umgekehrt durch Alkali in Lösung gebracht und durch Säuren gefällt wird, und dass es durch Säuren nicht, wie die Arabinsäure, in Zucker verwandelt wird. Lässt man jedoch das Alkali längere Zeit einwirken, oder erwärmt man damit, so löst sich allmählich das Pararabin auf und ist nun in Arabinsäure übergegangen, d. h. sämmtliche Reactionen auf diese treffen nunmehr zu, namentlich auch die Bildung von Arabinose bei Einwirkung von Säure. Das Pararabin giebt sowohl mit Blei, wie Baryt Verbindungen. Die erstere entspricht der Formel $C_{24}H_{42}PbO_{22}$, letztere $2(C_{12}H_{20}BaO_{11}) + 3H_2O$. Auch die jetzt in grosser Masse in den Handel kommende, aus China stammende Pflanzengallerte, Agar-Agar, besteht nach REICHARD aus Pararabin.

Unter den Umwandlungen und Zersetzungen der Arabinsäure ist namentlich die schon mehrfach erwähnte in Arabinose von Wichtigkeit, weil dieser bestimmt charakterisirte Körper zur Identificirung der Arabinsäure benutzt werden kann. Sonstige Reactionen sind nur unvollkommen studirt. Bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht viel Schleimsäure neben Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden sich die Kalisalze der Kohlensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure und ausserdem nach HLASIWETZ und BARTH[1] immer ein Stoff, der einige der Reactionen der Gerbsäure, nämlich eine intensiv grüne Färbung durch Eisenoxydsalze, Braunwerden mit Alkalien an der Luft und Fällbarkeit durch essigsaures Blei, besitzt. Seine Menge ist indess nur gering.

Das Gummi lässt sich an seinen äusseren Eigenschaften erkennen, wobei indess Verwechselung mit anderen ihm äusserlich nahestehenden Substanzen (Dextrin) nahe liegt (vgl. § 34). Welche Gummiart vorliegt, kann nur auf Grund einer speciellen Untersuchung entschieden werden. Die quantitative Bestimmung des Arabins ist nur möglich durch Ueberführung in Zucker und Bestimmung desselben nach einer der gebräuchlichen Methoden. Da indess hierbei verschiedene Zuckerarten entstehen können, sobald man es nicht mit reiner Arabinsäure, sondern mit einem beliebigen Gummi zu thun hat, so bleibt eine derartige Bestimmung immer unsicher.

---

[1] HLASIWETZ u. BARTH, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 53. Bd. II. Abthlg. S. 479.

2. Das Gährungsgummi oder Dextran. Diese Gummiart, welche bestimmt von der Arabinsäure verschieden ist, bildet sich bei der Milchsäuregährung neben Milchsäure, Mannit und anderen Substanzen. A. Bruening[1] hat dieses Gummi auf folgende Weise rein erhalten: Die wässrige Milchsäurelösung, die bei dem Process entsteht, wird von dem Rückstand abgegossen, der Kalk mit Schwefelsäure ausgefällt, und die wässrige Lösung mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird mehrmals in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und durch wiederholtes Fällen mit Alkohol gereinigt.

Bei 130° getrocknet besitzt das so erhaltene Gummi die Formel $C_6H_{10}O_5$. Dieselbe Substanz ist in neuerer Zeit wieder von Scheibler[2] in den Rüben aufgefunden und ausführlich unter dem Namen Dextran beschrieben worden. Bei gewissen Saftgewinnungsmethoden (Maceration, Walzenpressarbeit) scheidet sich ein eigenthümlicher gallertartiger, dem Froschlaich ähnlicher Stoff aus dem Saft aus, welcher neben Fett, Mannit und stickstoff- und phosphorhaltigen Substanzen (Pflanzenprotagon nach Scheibler) auch dieses Dextran enthält. Diese Gallerte zeigt sich hauptsächlich nur bei Verarbeitung unreifer Rüben und tritt in diesem Fall besonders stark zu Anfang der Campagne auf, nimmt im Verlauf derselben ab, so dass sie fast verschwindet, tritt aber mitunter gegen das Ende der Campagne oder beim Beginn des Frühjahrs mit erneuter Stärke wieder auf. Die durch Waschen mit Wasser gereinigte Gallerte erscheint als ein Aggregat zusammengeballter, structurloser, durchscheinender Schleimklümpchen von schlüpfriger Beschaffenheit. Zur Darstellung des Dextrans aus diesem Rohmaterial kocht man dasselbe längere Zeit mit Kalkmilch, wobei es zum grössten Theil in Lösung geht. Nachdem aus dem Filtrat der überschüssige Kalk durch Kohlensäure ausgefällt, und der kohlensaure Kalk abfiltrirt worden ist, wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt, mit Salzsäure gesättigt und mit Alkohol versetzt, wodurch das Gummi in Form eines schleimigen, fadenziehenden Gerinnsels sich ausscheidet, und durch wiederholtes Auflösen und fractionirtes Fällen gereinigt wird.

Das reine Dextran ist ein weisser, völlig amorpher Körper, leicht in Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit löslich. Durch Alkohol wird es aus dieser Lösung als eine elastische, fadenziehende Masse gefällt. Die wässrige Lösung besitzt einen faden Geschmack, ist indifferent gegen Lakmus und wird durch neutrales essigsaures Blei nicht gefällt.

Basisch essigsaures Blei bringt in concentrirten Dextranlösungen einen voluminösen, kleisterartigen Niederschlag hervor, in verdünnten Lösungen entsteht dagegen keine Fällung. Mit Barytwasser giebt die nicht zu verdünnte Lösung eine Trübung, und es setzt sich nach einigem Stehen eine ölige Schicht ab. Eine alkalische Kupferlösung bewirkt einen hellblauen, schleimigen, durch Schütteln sich zusammenballenden Niederschlag, doch darf die Lösung ebenfalls nicht zu verdünnt sein. Diese Reaction ist um so empfindlicher, je alkalischer die Kupferlösung ist.

---

[1] Bruening, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 104. Bd. S. 191.
[2] Scheibler, *Chem. Central-Bl.* 1875 S. 164.

Zu stark concentrirte Dextranlösungen geben gleichfalls mit Kupferlösung keinen Niederschlag. Derselbe entsteht dann aber jedes Mal, wenn man vorsichtig unter Umschütteln Wasser zusetzt. Besonders charakteristisch ist das ausserordentlich starke optische Drehungsvermögen des Dextrans. Seine specifische Rotation ist $\alpha = +223^0$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht das Dextran allmählich in Traubenzucker über, schneller und vollständiger beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120—125°. Bei der Oxydation mittels Salpetersäure bildet sich keine Schleimsäure[1], wohl aber lässt sich Oxalsäure nachweisen. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht eine amorphe, in Alkohol lösliche Nitroverbindung. In dem sog. Froschlaich ist das Dextran in einer unlöslichen Modification enthalten, aus welcher es, gerade wie die Arabinsäure, durch Alkalien in eine lösliche übergeführt werden kann.

Durch das Verhalten gegen Lakmus, durch die Entstehung von Traubenzucker, durch die Natur der Oxydationsproducte, endlich durch das optische Verhalten unterscheidet sich das Dextran auf das Bestimmteste von der ebenfalls in den Rüben vorkommenden Arabinsäure.

Das gleiche Gummi kann auch nach Scheibler[2] unter dem Einfluss einer besonderen Gährung aus dem Rübensaft auf Kosten des Zuckers zurückgebildet werden. Ueberlässt man Rübensaft sich selbst, so wird er nach einiger Zeit schleimig und fadenziehend, bei weiterem Stehen verflüssigt er sich wieder, und es tritt nun eine ausgesprochene mehr oder minder rasch verlaufende Gährung ein, welche man als die schleimige, Milchsäure- oder Mannitgährung bezeichnet, und bei welcher sich Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt. Hat die Gährung nach einigen Stunden ihr Ende erreicht, so findet man darin das durch Alkohol fällbare Gummi. Dasselbe haftet auch manchen Rohrzuckern an, was man daran erkennt, dass ihre wässrigen Lösungen mit Fehling'scher Kupferlösung einen blauen, flockigen Niederschlag geben.

Von den übrigen hierher gehörigen Gummiarten ist chemisch äusserst wenig bekannt. Man unterscheidet noch:

3. Traganth oder Bassoragummi. Diese Substanz ist ein Product verschiedener Astragalus-Arten. Sie bildet im rohen Zustand keine homogene Masse, sondern besteht nach Mohl[3] aus einer reichlichen Menge von dickwandigen, in einer formlosen, schleimigen Substanz liegenden Zellen. Die Wände dieser Zellen sind ungefärbt, gelatinös und aus dicken, zum Theil scharf abgesetzten Schichten gebildet, so dass sie in dieser Hinsicht manche Aehnlichkeit mit der geschichteten Substanz eines Stärkekorns zeigen. In der Höhlung dieser Zellen liegt eine mehr oder minder reichliche Menge von kleinen Stärkekörnern. Diese Zellen sind nicht in allen Traganthsorten gleich vollständig erhalten. Traganth, wel-

---

[1] Die Stellung dieser Substanz unter den Gummiarten ist daher unsicher; da das Verhalten zu Jod nicht ermittelt scheint, so würde es auf der anderen Seite gewagt sein, sie unter die Pflanzenschleime zu versetzen.

[2] Scheibler, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 6. Bd. S. 621.

[3] Mohl, *Bot. Zeitg.* 1857 S. 33.

cher die Form wurmförmiger Faden besitzt, besteht zum grössten Theil aus formlosem Schleim, in welchem heller oder dunkler violet gefärbte Membranen und Amylumkörner zerstreut liegen, und in noch geringerer Menge finden sich wohlerhaltene Zellreste in syrischem, in knollenförmige Stücke geformten, gelblichen Traganth, in welchem ausserdem die Menge der Amylumkörner beträchtlicher und die Grösse derselben bedeutender ist. Die Bildung des Traganths beruht nach den Beobachtungen MOHL's auf einer mehr oder weniger vollständigen Umwandlung der Mark- und Markstrahlenzellen in die geschilderte gelatinöse Masse. Das Traganthgummi ist also als ein Desorganisationsproduct der genannten Zellen anzusehen.

Der durch Wasserbehandlung aus diesem Rohmaterial entstehende Schleim erscheint nach FRANK[1] als eine trübe, undurchsichtige Masse, die sich erst durch Anrühren mit viel Wasser in einen die unlöslichen Theile enthaltenden Bodensatz und eine fast klare, überstehende Flüssigkeit scheiden lässt. Durch Eindampfen der letzteren erhält man das Gummi als eine farblose, glasartige Masse, die durch Jod und Schwefelsäure nur eine gelbe Farbe annimmt. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol in Flocken gefällt und reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Aus der kalihaltigen Lösung fällt Alkohol weissliche Flocken einer Kaliverbindung; basisches, sowie neutrales, essigsaures Bleioxyd, letzteres erst nach einiger Zeit, und ebenso Quecksilberoxydullösungen geben weisse, flockige Fällungen. Durch Auflösen des Gummis in Wasser und Fällen mit Alkohol und etwas verdünnter Salzsäure lässt sich ihm der grösste Theil der Aschenbestandtheile leicht entziehen. Durch Kochen des Traganthgummis mit verdünnter Schwefelsäure erhält man einen Kupferoxyd reducirenden Zucker, der indess nicht näher untersucht ist. Ebensowenig kennt man das spec. Drehungsvermögen des unveränderten Gummis. Durch Oxydation desselben mit Salpetersäure erhält man Schleimsäure und Oxalsäure.

Der in Wasser nicht lösliche Bodensatz besteht aus Zellen, die theils zerrissen, theils unverletzt sind, von rundlicher oder länglicher Gestalt. Die Membranen sind weich und stark aufgequollen. Die festeren Theile der Zellen werden durch Jod und Schwefelsäure blau, durch Chlorzinkjodlösung nach einigen Tagen violet gefärbt. Kupferoxyd-Ammoniak löst den ganzen Bodensatz schnell auf.

4. Schleim der Leinsamen. Derselbe stellt nach FRANK die secundäre Membran der oberflächlichen Zellen des Samens dar, sie ist der äusseren und inneren Wand der Zelle in solcher Mächtigkeit aufgelagert, dass in ausgebildetem Zustand nur eine sehr enge, oft kaum sichtbare Höhle in der Mitte der Zelle übrig bleibt. Die Entwicklungsgeschichte zeigt, dass hier die Stärke als Muttersubstanz des Gummis anzusehen ist. An unreifen Samen, noch ehe die Grünfärbung des Embryo eingetreten ist, findet man die oberflächlichen Zellen, wie die übrigen, noch dünnwandig, nur die äussere Wand ist durch eine schon gebildete

[1] FRANK, *Journ. f. prakt. Chemie* 95. Bd. S. 479 u. PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 5. Bd. S. 1.

Cuticula stärker als die Seitenwände. Diese Zellen, und ebenso die zunächst angrenzende Schicht, sind reichlich mit Stärkekörnern gefüllt. Mit dem Eintritt der Grünfärbung des Embryos geht nun die Entstehung der aufquellbaren secundären Schicht der oberflächlichen Zellen Hand in Hand, wobei die Stärkekörner verschwinden.

Befreit man den mit kaltem Wasser erhaltenen Schleim mittels Durchpressen durch Leinwand von den Samen, so erhält man eine dickliche, fadenziehende, kaum filtrirbare Flüssigkeit, die beim Erhitzen zum Sieden dünnflüssig und dann filtrirbar wird. Das Filtrat stellt indess eine trübliche, beim Erkalten wieder dicker werdende Flüssigkeit dar, die sich durch kein Filter ganz klären lässt. Die beim Eindampfen hinterbleibende gummiartige, amorphe Masse wird durch Jod und Schwefelsäure nicht blau gefärbt. Durch Fällen aus einer mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit mittels Alkohol kann man die Aschenbestandtheile des Leinsamenschleims gleichfalls zum grössten Theil entfernen. Indess zeigt auch der wiederholt in dieser Weise behandelte Schleim immer noch mancherlei Beimengungen kleinkörniger Stoffe, die sich ihm auf keine Weise entziehen lassen. Seine Zusammensetzung lässt sich durch $C_6H_{10}O_5$ ausdrücken. Gegen Alkohol, Bleisalze, Quecksilberoxydulsalze und alkalische Kupferlösung ist das Verhalten des gereinigten und ungereinigten Leinsamenschleims genau wie das des Traganths. Derselbe lenkt die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts ab. Beim Kochen mit verdünnter Säure erhält man einen nicht näher untersuchten Zucker. In Kupferoxyd-Ammoniak ist der Leinsamenschleim unlöslich.

4. Schleim der Flohsamen. Auch dieser Schleim bildet nach Frank die secundäre Membran der oberflächlichen Zellen des Samens. Er gehört aber hier nur der Aussenwand an, zeigt eine schichtenförmige Structur und füllt gewöhnlich die Zelle bis zum Verschwinden des Lumens an. Seine Entwicklung ist der des Leinsamens ganz analog, Stärke bildet auch hier das Material, aus dem er hervorzugehen scheint. Die Flohsamen geben mit Wasser einen reichlichen, zähe gallertartige Massen bildenden Schleim, der sich in kaltem Wasser nicht vertheilt, wohl aber von heissem Wasser gelöst wird, und dann eine gleichartige filtrirbare Flüssigkeit bildet, die beim Erkalten nur etwas dicklicher wird. Zur Trockne gedampft stellt der Schleim eine braune, amorphe Masse dar, die sich durch Jod und Schwefelsäure nicht bläut. Gegen Alkohol, basisch essigsaures Blei, Quecksilbersalze, alkalische Kupferlösung und Salpetersäure ist sein Verhalten wie das der vorher erwähnten Pflanzenschleime. In Kupferoxyd-Ammoniak ist er dagegen leicht löslich, und neutrales essigsaures Blei fällt ihn nicht. Durch Kochen mit Säuren entsteht Zucker; die Zusammensetzung des durch Alkohol und Salzsäure möglichst gereinigten Schleims entspricht aschefrei berechnet am besten der Formel $C_{36}H_{58}O_{29} = 6(C_6H_{10}O_5) - H_2O$.

An diese Gruppe der Schleime reiht sich, wenn auch dem inneren Gewebe der vegetativen Organe angehörig, jedoch in chemischer und histologischer Beziehung dazu gehörig, der Schleim der *Althaea officinalis*. Das Parenchym des Althaearhizoms besteht aus zartwandigen, mit Stärkemehl und mit einem wässrigen Saft erfüllten Zellen. In diesem Gewebe

zerstreut liegen die Schleimzellen. Der Schleim füllt die Zellen meist ganz aus, doch ist er als eine secundäre Membran von grosser Mächtigkeit zu betrachten, wie nicht nur daraus, dass meist noch eine centrale Höhle erkennbar ist, und dass Alkohol die Schleimmassen in concentrisch um die Höhle liegende Schichten differenzirt, sondern vor Allem aus der Entwicklungsgeschichte hervorgeht. Der Schleim lässt sich aus dem im Handel vorkommenden Rhizom der Althaea mit Wasser ausziehen, und Alkohol schlägt ihn aus dem Filtrat nieder. In allen seinen Eigenschaften gleicht er dem Schleim der Leinsamen fast vollständig.

Erwähnenswerth ist schliesslich noch der Schleim von *Symphytum officinale* als Beispiel eines als Zellinhalt auftretenden und mit Jod und Schwefelsäure sich nicht blaufärbenden Gummis. Derselbe ist in den vegetativen Theilen und in besonderer Menge im Rhizom der Pflanze enthalten.

DIE DEXTRINE.

§ 33.

Unter diesem Namen wird eine Reihe von Körpern zusammengefasst, welche als Zwischenproducte bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker entstehen. BIOT und J. F. PERSOZ beobachteten beim Kochen der Stärke mit Schwefelsäure das Auftreten einer Substanz, welche die Ebene des polarisirten Lichts stark nach rechts drehte, und nannten sie daher Dextrin. Sie hielten übrigens diesen Körper, den damaligen Ansichten über die Stärke gemäss, für nichts weiter, als für den flüssigen Inhalt der mit einer Membran umgebenen Stärkekörnchen.

Ueber das Vorkommen der Verbindungen dieser Gruppe in der lebenden Pflanze lässt sich etwas Bestimmtes nicht aussagen. Man findet häufig bei Pflanzenanalysen diejenigen Stoffe nicht näher bestimmbarer Natur, welche in Wasser löslich sind und FEHLING'sche Flüssigkeit nur nach dem Kochen mit Säuren reduciren, unter dem Namen Dextrin aufgeführt, es fehlt aber der Beweis vollständig, dass jene Stoffe mit den künstlich herstellbaren, zum Theil gut charakterisirten Dextrinen identisch sind. So wahrscheinlich es auch sein mag, dass die Dextrine, wie sie bei den künstlich auführbaren Umwandlungen von Stärke in Zucker immer als Mittelglieder auftreten, so auch bei den natürlichen nicht immer fehlen werden, so sind sie doch noch nicht beobachtet worden.

Von den Veränderungen, welche die Stärke durch verschiedene Mittel erleiden kann, sind die unter dem Einfluss von Säuren stattfindenden am genauesten studirt. Eine ausführliche Untersuchung über diesen Gegenstand verdankt man in neuerer Zeit W. NAEGELI[1], welcher gezeigt hat, dass hierbei, je nach der Dauer der Einwirkung, verschiedene in ihren Eigenschaften der Stärke näher oder entfernter stehende Substanzen sich erzeugen lassen. Das mittels Säuren entstehende, der Stärke nächst

[1] NAEGELI, *Stärkegruppe.*

verwandte Product bezeichnet NAEGELI als Amylodextrin[1], von welchem jedenfalls zwei Modificationen anzunehmen sind, die beide sich mit Jod färben. Bei längerer Einwirkung der Säure bildet sich das Dextrin wahrscheinlich wiederum in zwei Modificationen, von denen die eine sich mit Jod nicht mehr eigentlich färbt, während die andere dies noch zu thun im Stande ist. Die Art der Säure scheint nicht ganz gleichgültig zu sein. Am schnellsten wirkt Salzsäure verändernd auf die Stärke, weniger schnell Schwefelsäure. Die Concentration der Säure darf nie so gross sein, dass die Stärkekörner darin zu quellen beginnen, im Uebrigen hat sie nur auf die Dauer des Processes Einfluss. Da derselbe um so schneller verläuft, je weniger verdünnt die Säure ist, so nimmt man sie so concentrirt als möglich. NAEGELI bediente sich einer Salzsäure, welche in 100 Gew.-Thln. 12 Gew.-Thle. Chlorwasserstoff enthielt. Diese Flüssigkeit wird zu Kartoffelstärkekörnern in eine verschliessbare Flasche gegeben, so dass auf 1000 Grm. Stärke 6 Liter verdünnte Säure kommen, und unter täglichem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen. Man bemerkt hierbei äusserlich kaum eine Veränderung. Die Lösung wird allmählich schwach gelblich, ausserdem kann man beim Schütteln die Beobachtung machen, dass sich die Körner später nicht mehr so fest zusammensetzen, d. h. dass sie sich leichter in der Flüssigkeit vertheilen lassen. Dagegen ändert sich das Volumen der zugesetzten Körner nicht. Bringt man an dem Gefäss eine Marke an, so reicht der Absatz, wenn die Flüssigkeit klar geworden ist, immer, selbst nach jahrelanger Einwirkung, noch bis zur Marke. Es lässt sich hieraus schliessen, dass die Körner nicht von aussen aufgelöst werden, dass vielmehr die äussersten Theile dem Lösungsmittel am längsten widerstehen. Die Jodreaction beweist nun die eintretende Veränderung der Körner. Während sie sich anfangs durch reines Jod blau färben, werden sie nach 12 Tagen der Einwirkung unter den angegebenen Verhältnissen violet, dann roth, schliesslich nach drei Wochen röthlichgelb. Die Veränderung tritt aber nicht bei allen Körnern gleichmässig ein. Die einen färben sich schon gelb, während die anderen noch Roth und Violet zeigen. Eine Gleichmässigkeit tritt erst ein, wenn alle Körner sich gelb färben, von da an bleibt die Färbung durch Jod die nämliche. In der über den Körnern stehenden Flüssigkeit lässt sich ebenfalls eine Veränderung erkennen. Legt man in dieselbe nach 12 Tagen einen Jodkrystall, so entsteht sofort ein blaugefärbter Niederschlag, ein Zeichen,

[1] Die Producte, die NAEGELI unter diesem Namen beschreibt, sind schon von verschiedenen Forschern, in neuerer Zeit namentlich von MUSCULUS beobachtet worden. (Ueber die weitere Geschichte dieser Substanzen vgl. NAEGELI, *Stärkegruppe* S. 95.) MUSCULUS nannte die Substanz ursprünglich kugelförmiges oder unlösliches Dextrin (vgl. *Compt. rend.* 70. Bd. S. 857), später lösliche Stärke oder künstliche Stärkekörner (vgl. *Compt. rend.* 78. Bd. S. 1413). Zur Darstellung erwärmt man nach MUSCULUS 400 Grm. Stärke mit 2 Liter einer $^1/_{50}$ p. C. Schwefelsäure unter fortwährendem Schütteln, bis die Lösung vollendet ist und sich mit Jod violet färbt. Dann unterbricht man die Einwirkung, indem man die noch warme Flüssigkeit in eine Schale giesst, die einige Stücke Kreide enthält. Nach der Sättigung wird filtrirt und zur Syrupsconsistenz eingedampft, wobei sich Gyps abscheidet, den man ebenfalls durch Filtriren entfernt. Man erhält einen klaren Syrup, den man an einem kühlen Ort stehen lässt. Nach 24 Stunden beginnt er sich zu trüben und setzt bald einen weissen Niederschlag ab, der die gesuchte Substanz ist.

dass etwas von der Stärke in Lösung gegangen ist. Nach längerem Stehen der Flüssigkeit für sich oder mit dem durch Jod nur gelb sich färbenden Rückstand, wird dieser Niederschlag immer spärlicher, bis man zuletzt keine Spur mehr davon erhält. Von da an erkennt man in der Flüssigkeit keine Veränderung mehr, es lässt sich darin Zucker nachweisen, und Alkohol erzeugt einen Niederschlag.

Nach diesem Verhalten unterscheidet NAEGELI drei Producte: 1) das Ungelöstbleibende, den Rückstand, zu der Zeit, wo er gleichförmig geworden ist, 2) den aus der Flüssigkeit durch Jod sich ausscheidenden Niederschlag, und 3) den Niederschlag, der durch Alkohol entsteht, sobald die Flüssigkeit mit Jod keine Reaction mehr zeigt.

1. Amylodextrin I. Zur Reindarstellung dieser Substanz entfernt man von dem Rückstand zu dem bezeichneten Zeitpunkt die Säure durch öfteres Decantiren mit Wasser und Alkohol, bis sich keine Reaction auf Salzsäure mehr erkennen lässt. Der Alkohol wird dann abgesaugt, die Körner zwischen Papier gepresst und getrocknet. Das Präparat ist noch nicht homogen, es enthält noch die unverändert gebliebenen Hüllen der Stärkekörner. Um es hiervon zu trennen, löst man es in kochendem Wasser auf, filtrirt und scheidet aus dem Filtrat, am besten durch Gefrierenlassen, die gelöste Substanz ab. Man erhält auf diese Weise das Amylodextrin I als krystallinische Substanz. Dieser Körper ist wahrscheinlich ein Gemenge von zwei sich in jeder Beziehung sehr nahe stehenden Verbindungen, und da dieselben ebenfalls, nur, wie es scheint, in einem anderen Verhältniss mit einander gemengt, in dem zweiten Product, d. h. dem aus der Flüssigkeit durch Jod sich ausscheidenden Niederschlag enthalten sind, so mag hier zunächst die weitere Behandlung und Reindarstellung des letzteren folgen.

2. Amylodextrin II. Zur Zeit, wenn in der über der Stärke stehenden Flüssigkeit auf Zusatz von Jod eine reichliche Ausscheidung eines blauen Niederschlags erfolgt (was unter den oben angegebenen Concentrationsverhältnissen etwa nach 20 Tagen der Fall ist), wird die Flüssigkeit von dem Ungelösten abfiltrirt und mit ungefähr dem 4—5fachen Volumen 93procentigen Alkohols versetzt. Es entsteht hierdurch ein weisser, voluminös aussehender Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen wird. Zur weiteren Reinigung löst man die ausgewaschene Masse in Wasser auf und scheidet durch Gefrieren ab. Man erhält ebenfalls eine krystallinische Substanz. Dieses Amylodextrin II ist, wie gesagt, ebenfalls ein Gemenge derselben zwei Körper, die im Amylodextrin I mit einander gemischt sind. Ein Weg zur Trennung dieser Gemenge in ihre Componenten soll später gelegentlich ihres Verhaltens zum Jod besprochen werden, zunächst handelt es sich um die Eigenschaften der beiden in der geschilderten Weise herstellbaren Präparate.

Das Amylodextrin I scheidet sich beim Gefrieren seiner Lösung als ein schneeweisser, auch beim Aufthauen nicht wieder verschwindender Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als aus grösseren oder kleineren, gleichmässig kreisrund aussehenden Körnern bestehend erscheint, ganz ähnlich den Hefezellen von Saccharomyces, besonders dann, wenn die Körner, wie

lies öfters vorkommt, in Fäden vereinigt sind. Diese Ausscheidungen bestehen indess nicht aus Kugeln, sondern sind flache Scheibchen oder mittlere Kugelzonen, und erscheinen dem Beobachter nur deshalb gewöhnlich kugelförmig, weil sie wegen ihrer geringen Dicke gewöhnlich auf der runden Basis liegen. Beim Fortbewegen in der Flüssigkeit erkennt man dagegen ganz deutlich ihre tafelförmige Gestalt, weil sie dann bald ihre schmalen Seiten, bald ihre kreisrunde Basis dem Beobachter zuwenden. Diese Amylodextrinscheibchen erhält man nicht bloss beim Gefrieren einer Lösung, sondern auch beim Abdampfen. Lässt man eine nicht allzu verdünnte Lösung stehen, so setzen sich nach einiger Zeit die Scheibchen ab, oft als Krusten die Wandungen überziehend. Dampft man eine Lösung zum Syrup ein, wobei sie ganz klar bleibt, so scheidet sich beim Erkalten plötzlich eine grosse Menge der Scheibchen aus, die Lösung erstarrt, ähnlich, wie wenn eine übersättigte Salzlösung plötzlich zu krystallisiren beginnt. Wird eine Amylodextrinlösung sehr rasch zur Trockene eingedampft, so erhält man eine glasartige Masse, welche aber bei mikroskopischer Betrachtung ebenfalls aus lauter Scheibchen zusammengesetzt sich erweist.

Die Scheibchen sind unzweifelhaft krystallinisch. Es geht dies zunächst aus ihrem Verhalten im Polarisationsmikroskop hervor, in welchem sie die bekannten Erscheinungen doppeltbrechender Krystalle zeigen, namentlich aber auch noch daraus, dass man im Stande ist, bei vorsichtigem Operiren das Amylodextrin auch in freien, isolirten Krystallen darzustellen. Versetzt man nämlich verdünnte Amylodextrinlösungen vorsichtig mit Alkohol, so gelingt es, schöne nadelförmige Krystalle daraus abzuscheiden, die ihre Identität mit dem in Scheibchenform sich ausscheidenden Amylodextrin dadurch beweisen, dass sie beim Versuch, sie aus wässriger Lösung umzukrystallisiren, nicht wieder in Gestalt isolirter Nadeln, sondern ebenfalls als Scheibchen erhalten werden.

Diese Scheibchen lassen sich nun nicht anders auffassen, denn als Aggregate vieler nadelförmiger Amylodextrinkrystalle, die alle in der Richtung der Radien um die Achse gruppirt sind. Es sind also die Scheibchen vergleichbar mit den Sphärokrystallen des Inulins. Für diese Auffassung spricht auch die hier und da zu beobachtende radiale Streifung, sowie die radialen Risse, welche unter verschiedenen Einflüssen an den Scheibchen entstehen können. Ausserdem bemerkt man, ebenfalls wie bei den Sphärokrystallen des Inulins, zuweilen eine concentrische Schichtung, welche wahrscheinlich dadurch zu Stande kommt, dass die Nädelchen, deren Länge dann die Dicke einer Schicht nicht überschreitet, in regelmässig concentrischen Schichten liegen. Eine solche Anordnung der einzelnen Krystallnadeln tritt wahrscheinlich leichter bei langsamer Bildung der Scheibchen ein, während bei schnellerem Ausscheiden die Nadeln zwar immer in der Richtung des Radius liegen, aber in dieser unregelmässig vertheilt, wodurch natürlich die Schichtenbildung wegfällt. Der Durchmesser der durch Gefrieren ausgeschiedenen Scheibchen schwankt nach C. NAEGELI gewöhnlich zwischen 3—20 Mikromillim., steigt jedoch in einzelnen Fällen auch bis zu 30 und sogar 35. Die Dicke beträgt ungefähr 2—4 Mikromillim.

Gegen Lösungsmittel verhalten sich die Amylodextrinscheibchen ebenfalls wie Krystalle, d. h. sie quellen darin nicht auf, sondern lösen sich von aussen nach innen fortschreitend. Legt man die Scheibchen in ziemlich verdünnte Kalilauge, so zerfallen dieselben in wenige oder viele Stücke, indem sich besonders anfangs Risse in der Richtung des Radius bilden. Nachher werden die Scheibchen auch vielfach nach anderen Richtungen zertrümmert. Zu gleicher Zeit nimmt der Umfang des Scheibchens ab, bis dasselbe schliesslich ganz verschwindet. In anderen Fällen verschwinden die Scheibchen in dem Lösungsmittel, ohne vorher zu zerfallen, sie werden kleiner und durchsichtiger, bis sie endlich ganz unsichtbar werden.

Das Amylodextrin II verhält sich in Bezug auf äussere Gestalt ganz wie I, nur dass in der Regel die Scheibchen hier viel kleiner sind. Sie erreichen gewöhnlich nur einen Durchmesser von 2 bis höchstens 7 Mikromillim. Die Mehrzahl hat etwa 4 Mikromillim. Durchmesser. Wegen dieser geringen Grösse zeigen sie nur eine undeutliche Wirkung auf das polarisirte Licht. Auch dieses Amylodextrin erhält man wie I hier und da in isolirten Krystallen. Aus der salzsauren Lösung, aus welcher man durch Alkohol die Hauptmasse der Substanz herausgefällt hat, scheiden sich nach einiger Zeit noch Flocken aus, welche sich unter dem Mikroskop deutlich ihrer ganzen Masse nach als feine, nadelförmige Krystalle ausweisen. Beim Versuch, sie umzukrystallisiren, erhält man sie ebenfalls als Scheibchen wieder.

Das Verhalten beider Amylodextrine zu Wasser ist je nach ihrer äusseren Gestalt verschieden. Die mehrfach erwähnten freien Krystalle sind nicht bloss in heissem Wasser, sondern auch in kaltem leicht löslich und zerfliessen sogar, wenn man den Alkohol, auf dessen Zusatz sie aus wässriger Lösung sich ausgeschieden haben, wieder verdunsten lässt. Dagegen verhält sich das in Scheibchenform ausgeschiedene Amylodextrin gegen Wasser ganz ähnlich wie Stärke. Bringt man die Amylodextrinscheibchen in kaltes Wasser, so löst sich fast nichts. Zerreibt man die Substanz, so geht etwas mehr in Lösung und wahrscheinlich um so mehr, je länger zerrieben wird. Erwärmt man dagegen die Scheibchen mit Wasser, so gehen sie mit der grössten Leichtigkeit in Lösung. Werden die selbst in grösserer Menge in Wasser aufgeschlämmten Scheibchen auf 60—70° C. erwärmt, so wird die Flüssigkeit fast mit einem Male klar und bleibt es auch beim Abkühlen auf die gewöhnliche Temperatur. Ist die Lösung sehr concentrirt, so zeigt sie deutliches Fluoresciren, eine vorgehaltene Linse giebt darin den bekannten Lichtkegel. Wie viel sich in heissem Wasser löst, ist schwer zu bestimmen, es scheint dies fast unbegrenzt zu sein. Dampft man nämlich die Lösung ein, so trübt sie sich nicht, sie wird dabei etwas dick und trocknet schliesslich zu einem aus Scheibchen bestehenden Glase ein. Beim Erkalten einer solchen dicken Lösung erscheint nicht sogleich eine Ausscheidung, sondern erst nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von Scheibchen. Beim Gefrieren fällt, wie schon erwähnt, das Amylodextrin aus seiner Lösung aus, um so vollständiger, je tiefer die Temperatur sank. Setzt man daher eine Flüssigkeit, aus welcher man durch Kälte die Scheibchen ausgeschieden hat, einer noch tieferen Temperatur aus, so fallen aufs Neue Scheibchen,

die von den vorher ausgeschiedenen nicht zu unterscheiden sind. — Die wässrige Lösung des Amylodextrins besitzt kein diosmotisches Vermögen. Es ist dies auffallend, weil man es mit einer krystallisirten Substanz zu thun hat.

Beim Veraschen des Amylodextrins bleibt nur ein sehr geringer, etwa 0,1 p. C. betragender Rückstand, in welchem W. NAEGELI mit Sicherheit Kali, Natron und Kalk, vielleicht Magnesia und Phosphorsäure nachweisen konnte. Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Substanz führten übereinstimmend bei beiden Amylodextrinen auf die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthält noch ein Molecül Wasser mehr, welches erst bei 100° weggeht. Die Formel ist also dann $C_{36}H_{64}O_{32}$.

Die Lösung des Amylodextrins dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls stark nach rechts. NAEGELI fand das Rotationsvermögen $\alpha = +171°$. MUSCULUS bestimmte dasselbe für sein unlösliches Dextrin zu $+208°$. Durch Gerbsäure wird die Amylodextrinlösung nicht gefällt, ebensowenig durch Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul. Barytwasser giebt eine Trübung.

Gegen Jod verhalten sich beide Amylodextrine verschieden, je nach der Art und Weise, wie man dieses auf sie einwirken lässt. Wenn man in eine durch Erwärmen hergestellte Lösung einen Jodkrystall bringt, so wird sie anfänglich violet gefärbt, dann immer intensiver violet, endlich rothviolet und purpurroth, welche Farbe sich nun nicht mehr ändert. Bringt man dagegen in Wasser aufgeschlämmte Amylodextrinscheibchen mit einem Jodkrystall zusammen, so scheinen sie sich gar nicht oder höchstens nur sehr schwach gelbroth zu färben. Es ist dies eine Folge der krystallinischen Natur der Scheibchen. In die Krystallnadeln, aus denen diese zusammengesetzt sind, kann das Jod nicht eindringen, sich also nicht darin aufspeichern. Wenn dennoch eine schwache Färbung eintritt, so rührt dies nach NAEGELI vielleicht von Theilchen an der Oberfläche der Scheiben her, welche nicht so innig mit der übrigen Substanz verbunden sind. Man kann indess durch Jod gefärbtes, festes Amylodextrin herstellen, wenn man Jod zu der Lösung fügt und dann die Substanz abscheidet. Es lässt sich dies in verschiedener Weise erreichen. Am einfachsten lässt man die mit Jod gefärbte Amylodextrinlösung eintrocknen. Man erhält so eine gleichmässige, glasartige Masse, welche zum grössten Theil schön indigoblau ist, auch dann, wenn die Lösung vorher nicht violet, sondern durch mehr Jod roth gefärbt war, hier und da beobachtet man auch rothe und gelbe Stellen. Beim Gefrieren einer durch Jod violet gefärbten Amylodextrinlösung scheiden sich die Scheibchen stets ungefärbt aus. Lässt man aber eine solche Lösung längere Zeit stehen, so fallen Scheibchen heraus, welche zwar schwach, aber deutlich violet oder blauviolet gefärbt sind. Auch durch Zusatz von Salzen oder Säuren, wie essigsaures Natron, Chlornatrium, schwefelsaure Salze, Schwefelsäure etc., kann Jodamylodextrin aus seinen Lösungen gefällt werden, und dann erhält man es immer rein blau. Um die Abscheidung auf diese Weise zu bewirken, muss die Lösung indess concentrirter sein, als im entsprechenden Fall bei der Jodstärke (vgl. S. 102), und es scheint auch nachher immer

ziemlich viel Substanz in Lösung zu bleiben. Der Niederschlag von Jodamylodextrin löst sich nach Entfernung des Fällungsmittels viel leichter in Wasser wieder auf, als die gefällte Jodstärke. Merkwürdig ist dabei der Farbenwechsel. Wenn man den erhaltenen Niederschlag in Wasser vertheilt, so erhält man eine scheinbar ganz klare, rein blau gefärbte Lösung. Nach kurzer Zeit wird sie violet und zeigt nun genau den Farbenton, wie die durch Jod gefärbte ursprüngliche Lösung.

Es wurde oben der Farbenveränderung gedacht, welche eine Amylodextrinlösung mit Jod zeigt, je nachdem man mehr oder weniger davon hinzufügt. Es deutet dies auf die Existenz zweier verschiedener Substanzen in den Scheibchen, von denen die eine, mit einer grösseren Verwandtschaft zum Jod begabt, sich violet färbt, während die andere mit diesem sich roth färben und eine geringere Anziehungskraft besitzen muss, weil die Einlagerung des Jods in sie später beginnt, wie die Farbenveränderung der Flüssigkeit zeigt, als in die sich violet färbende Substanz. Es ist nun in der That NAEGELI gelungen, durch Beachtung der Jodreaction das Amylodextrin, sowohl I wie II, in eine mit Jod sich nur violet, und eine zweite mit Jod sich nur roth färbende Substanz zu zerlegen. Um diese Trennung auszuführen, setzt man zu einer Lösung von Amylodextrin, welche essigsaures Natron in beträchtlicher Menge gelöst enthält, allmählich Jod in Krystallen. Der erhaltene blaue Niederschlag wird abfiltrirt, und zu dem Filtrat neues Jod hinzugefügt. Man wiederholt diese Fällungen mit Jod und das Filtriren so lange, bis erneuter Jodzusatz zum Filtrat nicht mehr violete, sondern rothe Färbung erzeugt und fällt, sobald dies erreicht ist, mit Alkohol. Krystallisirt man nun sowohl diesen Niederschlag als auch die durch Jodzusatz erhaltenen, nachdem sie durch Alkohol von dem Jod befreit worden sind, aus Wasser um, so erhält man in beiden Fällen Scheibchen, die äusserlich nicht von einander zu unterscheiden sind. Die Scheibchen der Alkoholfällung geben aber, gelöst, mit reinem Jod nur eine rothe Färbung und erscheinen selbst schwach gefärbt durchaus nicht violet, sondern vielmehr rothgelb und werden dann allmählich dunkler roth. Die aus den Jodniederschlägen dargestellten Scheibchen geben dagegen in Lösung mit Jod nur eine violete, mit mehr Jod höchstens rothviolete Färbung.

Es giebt hiernach zwei Amylodextrine, die beide gleich krystallisiren, sich in Lösung aber durch die verschiedene Färbung, die sie mit Jod annehmen, unterscheiden. In beiden Fällen aber, mag man nun rothes oder violetes Amylodextrin in Lösung haben, scheiden jedoch Fällungsmittel daraus blaue Niederschläge ab. Der Unterschied in der Färbung bezieht sich also nur auf die gelösten Substanzen, nicht auf die aus der jodhaltigen Lösung durch Fällungsmittel abgeschiedenen. Eine nähere Untersuchung dieser beiden Modificationen im isolirten Zustand ist bis jetzt noch nicht ausgeführt.

Das Amylodextrin hat geringere Verwandtschaft zu Jod als die Stärke. Bringt man in seine Lösung, die durch Jod violet oder roth gefärbt ist, Kartoffelstärkekörner, so färben dieselben sich blau, während die Lösung entfärbt wird; fügt man umgekehrt zu blaugefärbten Stärkekörnern, die keinen Ueberschuss von Jod enthalten, Amylodextrinlösung,

so bleibt diese vollkommen ungefärbt. Beim Erwärmen einer Jodamylodextrinlösung wird sie eher entfärbt als Jodstärke. Die Anwesenheit von Jodverbindungen, wie Jodkalium oder Jodwasserstoff, verändert auch hier die Färbung nach Gelb, Roth und Braun (vgl. S. 97).

Ueber das Verhältniss der beiden als Amylodextrin I und II bezeichneten Präparate zu einander giebt das Verhalten zu Jod ebenfalls Aufschluss. II färbt sich mit Jod mehr blau, I mehr roth. Es enthält daher I wahrscheinlich mehr von dem sich violet färbenden Amylodextrin, während in II dieses gegen die sich roth färbende Modification zurücktritt.

Durch Kochen mit Alkalien wird das Amylodextrin langsam in Zucker verwandelt, schnell und vollständig durch verdünnte Säuren. Lässt man eine Amylodextrinlösung an der Luft stehen, so verändert sie sich, wie eine Stärkelösung, in Folge der hineingelangenden Fermente. Schon nach 2 Tagen wird eine Probe mit reinem Jod nicht mehr violet, sondern rothviolet, nach einigen weiteren Tagen roth. Beim Gefrieren scheidet sich nun nichts mehr aus. Später wird die Lösung nur noch gelb gefärbt. Nach MUSCULUS wirkt Diastase auf seine lösliche Stärke gerade wie auf natürliche Granulose. Die Verzuckerung geht leicht und schnell bis zur Hälfte, welcher Punkt nicht merklich mehr überschritten werden kann (vgl. S. 107).

3. Das Achroodextrin und das Erythrodextrin. Die eigentlichen Dextrine, zu denen diese beiden Substanzen gehören, unterscheiden sich von den Amylodextrinen namentlich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Sie lösen sich auch in kaltem Wasser vollkommen klar, und die Lösungen geben beim Gefrieren keine Ausscheidung, oder mit anderen Worten, die Lösung ist nach dem Gefrieren und Wiederaufthauen eben so klar, wie sie es vorher war. Von dem Dextrin im Sinne dieser Definition scheint es ebenfalls zwei Modificationen zu geben, welche durch ihr Verhalten zu Jod charakterisirt sind. Die Lösung des einen wird nämlich durch Jod roth gefärbt, während die des anderen sich nicht mehr mit Jod färbt, sondern höchstens noch dasselbe ohne Farbenveränderung aufzuspeichern vermag (vgl. S. 187). Man unterscheidet daher beide Modificationen mit BRUECKE[1] passend als Achroodextrin und Erythrodextrin.

Das Achroodextrin ist ebenfalls von W. NAEGELI sehr ausführlich untersucht worden. Das Achroodextrin dieses Autors, der indess nicht diesen Namen dafür gebraucht, sondern es als sog. farbloses Dextrin von der durch Jod sich roth färbenden Modification unterscheidet, ist jener Niederschlag, den man durch Alkohol aus der sauren, über den veränderten Stärkekörnern stehenden Flüssigkeit zu der Zeit erhält, wo diese mit Jod keine Reaction mehr zeigt (vgl. S. 180). Zur Ersparung von Alkohol ist es indess vorzuziehen, die saure Flüssigkeit mit Kalkmilch und zuletzt mit kohlensaurem Kalk zu neutralisiren, nach dem Filtriren bis auf ein kleines Volumen einzudampfen und dann erst mit Alkohol zu fällen. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, eventuell unter Beihülfe von Thierkohle gereinigt, schliesslich

[1] BRUECKE, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 65. Bd. III. Abth. S. 140.

durch Zerreiben mit absolutem Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Achroodextrin scheidet sich aus seinen Lösungen durch Alkohol oder durch Abdampfen stets amorph ab. Getrocknet ist es ein weisses Pulver, mit den oben angegebenen Löslichkeitsverhältnissen. Seine Zusammensetzung, die bisher allgemein durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausgedrückt wurde, ist NAEGELI ebenfalls durch $C_{36}H_{62}O_{31}$ auszudrücken geneigt. Die Lösung dreht stark nach rechts, das moleculare Rotationsvermögen ist indess nicht sicher bestimmt, wahrscheinlich ist dasselbe geringer als das der Amylodextrine, so dass man in dieser Beziehung eine absteigende Reihe hätte, angefangen mit der löslichen Stärke bis zum letzten Product dieses Umwandlungsprocesses, dem Traubenzucker. MUSCULUS fand für sein Achroodextrin $\alpha = +139^0$. Durch Alkohol wird die Lösung des Achroodextrins gefällt, nicht durch verdünnte Gerbsäure oder Barytwasser. Concentrirte Gerbsäurelösungen erzeugen indess nach BRUECKE Trübung.

Die zweite Modification, das Erythrodextrin, steht der Stärke und den Amylodextrinen jedenfalls noch näher, als das Achroodextrin. Es geht dies daraus hervor, dass seine Bildung bei der Umwandlung der Stärke der des Achroodextrins vorausgeht. Das Erythrodextrin ist enthalten in den Dextrinsorten des Handels, welche man theils durch blosses Rösten von Stärke, theils durch Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf diese erhält. Das nach der ersten Methode dargestellte Präparat enthält noch Stärke in sehr wechselnden Mengen, das nach der zweiten erzeugte Product besteht hauptsächlich aus Erythrodextrin neben Achroodextrin und Zucker. Zur Darstellung nach dieser Methode verfährt man folgendermassen: Man verdünnt 2 Theile Salpetersäure von 36—40° mit 300 Thln. Wasser und rührt mit der erhaltenen Flüssigkeit 100 Theile reiner Stärke an. Nachdem man möglichst vollständig gemischt, trocknet man die zu Broden geformte zähe Masse an der Luft, bis sie zerbrechbar wird, pulvert sie und röstet bei 110—120°. Das Product ist ein fast weisses, leicht gelbliches Pulver, welches sich vollständig in Wasser löst und mit Jod rein roth färbt, aber die schon genannten Verunreinigungen enthält. Um sie von einer derselben, dem Zucker, zu befreien, kann man nach BRUECKE die gelöste Substanz mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd kochen, bis keine weitere Reduction des Oxyds eintritt, und aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit das Erythrodextrin mit Alkohol fällen. Durch blosses Auskochen mit Alkohol kann man das Dextrin kaum von Zucker befreien. Eine vollständige Trennung des Erythrodextrins vom Achroodextrin ist vor der Hand unmöglich. Aus einer Lösung, welche beide Körper enthält, fällt Alkohol zwar zunächst das erstere und erst später das letztere, doch lässt sich nicht vermeiden, dass das gefällte Erythrodextrin immer einen Theil des Achroodextrins mit niederreisst. Das Erythrodextrin färbt sich mit Jod roth, nicht jedes Dextrin aber, welches sich mit Jod roth färbt, ist deshalb für Erythrodextrin zu halten. Da das Amylodextrin gleichfalls diese Eigenschaft besitzt, so müssen die Löslichkeitsverhältnisse und die Gestalt berücksichtigt werden, um beide Körper zu unterscheiden. Es darf übrigens

nicht unberücksichtigt bleiben, dass NAEGELI trotz dieser Unterscheidungsmittel einen Irrthum hier nicht ganz für ausgeschlossen hält. Er deutet wenigstens die Möglichkeit an, dass das sog. Erythrodextrin nichts weiter sei als rothes Amylodextrin, verunreinigt mit Achroodextrin, dem ersteres seine Löslichkeit auch in kaltem Wasser etwa in ähnlicher Weise zu verdanken hätte, wie der mit Jod sich gelbfärbende Bestandtheil der Stärke dem sich blau färbenden (vgl. S. 124).

Das Achroodextrin wird durch Jod nicht eigentlich mehr gefärbt, es theilt aber doch nach NAEGELI die allgemeinen Eigenschaften der ganzen Gruppe insofern, als es Jod wenigstens zu speichern vermag, ohne eine andere Färbung anzunehmen. Bringt man in zwei Proberöhren, von denen die eine reines Wasser, die andere eine Dextrinlösung enthält, einen Jodkrystall, so färbt sich das Wasser nur schwach gelb, während die Dextrinlösung zuerst gelb, dann braun, zuletzt ganz dunkel rothbraun wird. Die Dextrinlösung verhält sich also zu Jod wie Alkohol, sie vermag mehr Jod aufzulösen als reines Wasser.[1]

Von den Verbindungen des Dextrins mit anderen Substanzen ist nur wenig bekannt und kann nichts Sicheres bekannt sein, weil über den Begriff des Dextrins selbst die Meinungen sehr getheilt sind, oder weil das, was als Dextrin gewonnen wurde, vielleicht ein Gemenge mehrerer hierher gehöriger Verbindungen war. Achroodextrinlösung (in dem Sinn und nach der Darstellung NAEGELI's) wird, wie erwähnt, weder durch Baryt noch durch Bleiessig getrübt. Durch Zusatz von Alkohol zu einer gemischten Lösung von Dextrin und Barytwasser, oder durch Fällen einer Dextrinlösung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung erhält man metallhaltige Niederschläge von zweifelhafter Formel. Die Verbindungen mit Säuren sind eben so wenig untersucht. Man kennt durch BÉCHAMP[2] ein Binitrodextrin $C_6H_8(NO_2)_2O_5$, durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Dextrin erhalten, eine in Wasser unlösliche, in 90procentigem Alkohol leicht lösliche Masse. Eine als Triacetyldextrin anzusehende Masse haben SCHUETZENBERGER und NAUDIN[3] dargestellt. Man erhält dieselbe, indem man Stärkemehl mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhitzt und den entstandenen bernsteingelben Syrup durch Wasser fällt (vgl. S. 106). Die Verbindung $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ ist eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Eisessig lösliche Masse, die sich unter Bildung von Dextrin leicht verseifen lässt. Man kann sie auch direct aus Dextrin darstellen.

Eigenthümlich ist nach R. GUENSBERG[4] das Verhalten von Dextrinlösung gegen eine angesäuerte Eiweisslösung. In derselben entstehen durch jene Niederschläge, ohne dass es indess möglich wäre, dadurch das

---

[1] Nach V. GRIESMAYER (*Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 160. Bd. S. 40) soll das Achroodextrin gegen Jod nicht bloss eine stärkere Verwandtschaft haben, wie das Erythrodextrin, sondern sogar die Granulose in dieser Beziehung übertreffen. Diese an und für sich unwahrscheinliche Angabe ist ebenfalls von NAEGELI widerlegt worden.

[2] BÉCHAMP, *Compt. rend.* 51. Bd. S. 255.

[3] SCHUETZENBERGER u. NAUDIN, *ibid.* 68. Bd. S. 814.

[4] GUENSBERG, *Journ. f. prakt. Chemie* 88. Bd. S. 239 u. *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 49. Bd. II. Abth. S. 409.

Eiweiss vollständig aus seiner Lösung auszufällen. Lässt man die Dextrinmenge gegen die Menge des Eiweiss steigen, so vermehrt sich allerdings auch das Gewicht des Niederschlags, indess ist diese Gewichtsvermehrung keineswegs der Menge des mehrangewandten Dextrins proportional. Lässt man z. B. den Dextrinzusatz auf das Sechsfache steigen, so vermehrt sich die Menge des dadurch entstehenden Niederschlags nur etwa auf das Doppelte, wobei indess seine Qualität dieselbe bleibt, d. h. der durch wenig Dextrin in Eiweisslösungen entstehende Niederschlag besitzt denselben procentischen Stickstoffgehalt, wie die durch viel Dextrin erzeugte Fällung.

Durch verdünnte Säuren wird das Dextrin vollständig in Dextrose übergeführt, ganz dasselbe erfolgt durch Einwirkung von Diastase. Es ist früher (vgl. S. 107) erwähnt worden, dass die Wirkung der Diastase auf Stärke aufhört, sobald das Verhältniss des entstandenen Zuckers zu dem Dextrin wie 1 : 1 ist, und aus ähnlichen Beobachtungen hatte Musculus[1] den Schluss gezogen, dass das Dextrin (richtiger Achroodextrin, denn das Erythrodextrin wird durch Diastase sehr rasch in das erstere übergeführt) durch Diastase unveränderlich sei. Es hat nun aber bereits Payen gezeigt, dass diese Indifferenz der Diastase gegenüber Dextrin nicht auf dessen Unveränderlichkeit überhaupt durch dieses Ferment beruht, sondern speciell auf dem hemmenden Einfluss, welchen die gleichzeitige Anwesenheit des Zuckers ausübt. Entfernt man den Zucker auf irgend eine Weise, so beginnt auch die Wirkung der Diastase von Neuem. Mit diesem Nachweis erledigen sich auch die Besorgnisse, dass bei dem Maischprocesse ein grosser Theil der Stärke sich durch Dextrinbildung der Zuckerbildung und somit schliesslich der Gährung entziehen könne. Sobald im Verlauf der letzteren eine grössere Menge von Zucker zerstört ist, wird durch die Nachwirkung der Diastase, oder durch die löslichen Eiweissstoffe der Hefe, der grösste Theil des neben dem Zucker in gleichem Aequivalentverhältniss in der Maische gebildeten Dextrins in Zucker umgewandelt und durch die Gährung zerstört. Es geschieht indess diese Ueberführung des Dextrins nicht in demselben Masse, wie die Zerstörung des Zuckers durch die Gährung, und es überwiegt in Folge dessen in den vergohrenen Flüssigkeiten das Dextrin den noch vorhandenen Zucker um das Mehrfache.[2] — Auf das Verhalten des Dextrins gegen Alkalien, namentlich mit Bezug auf seine Ueberführbarkeit in Zucker durch dieselben, soll in dem folgenden § zurückgekommen werden.

Durch Oxydation mittels Salpetersäure entsteht aus dem Dextrin Oxalsäure und Zuckersäure. Durch Einwirkung von Brom bildet sich die schon S. 109 erwähnte Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$, welche sich leicht durch wiederholtes Auflösen ihres Barytsalzes und Verdunsten der Lösung in die isomere, aus Dextrose entstehende Glykonsäure umwandeln lässt, so dass zwischen diesen Säuren ein ähnliches Verhältniss, wie zwischen Dextrin und Dextrose besteht.[3] Bei 168stündigem Erhitzen von Dextrin mit Ammoniak erhielt Schuetzenberger eine bräunlich gefärbte Masse, welche 11 p.C.

---

[1] Musculus, *Annales de Chim. et de Phys.* [4] 6. Bd. S. 177.
[2] Vgl. Schulze u. Maerker, *Chem. Central-Bl.* 1874 S. 649.
[3] Vgl. Habermann, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 172. Bd. S. 11.

Stickstoff ergab, der sich beim Glühen mit Natronkalk, nicht beim Erhitzen mit Kalilauge entwickelte. Beim Erhitzen für sich erhält man zunächst aus dem Dextrin dunkle Massen, die A. GÉLIS[1] als Pyrodextrin beschrieben hat, bei noch höherer Temperatur findet natürlich vollkommene Zerstörung statt, deren flüchtige Producte nicht näher untersucht sind.

Zu der Dextringruppe gehörig ist vielleicht noch:

4. Das künstliche Dextrin aus Traubenzucker, welches MUSCULUS[2] erhalten hat. Es wird dargestellt, indem in seinem Krystallwasser geschmolzener und wieder erkalteter Traubenzucker in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und hierzu Alkohol gesetzt wird. Aus dem Filtrat scheidet sich nach einigen Wochen ein Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit Alkohol und Entfernen des letzteren die Eigenschaften des Dextrins zeigt. Er ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösung und wird durch Jod nicht gefärbt. Das Rotationsvermögen dieser Substanz ist allerdings bedeutend geringer als dasjenige des Dextrins aus Stärke und nur ungefähr doppelt so gross, als dasjenige des Traubenzuckers.

5. Das Holzdextrin, von BÉCHAMP[3] untersucht, welches man durch längere Einwirkung concentrirter Säuren auf Cellulose (Baumwolle) erhält. Dasselbe soll sich von dem gewöhnlichen Dextrin durch sein Rotationsvermögen, welches nur $= + 88{,}9^0$ ist, sowie durch die Bildung eines mit abweichenden Eigenschaften begabten Nitroderivats unterscheiden. Das letztere ist nach BÉCHAMP in Alkohol weniger löslich als das entsprechende Nitroderivat des Stärke-Dextrins, löst sich dagegen leicht in Alkohol-Aether.

NACHWEISUNG UND BESTIMMUNG DES DEXTRINS.

§ 34.

Zur Unterscheidung des Dextrins von anderen ihm nahe stehenden Verbindungen kann man seine Löslichkeitsverhältnisse benutzen. Durch seine Löslichkeit in kaltem Wasser unterscheidet es sich von der löslichen Stärke und den Amylodextrinen, von der ersteren ausserdem durch seine Nichtfällbarkeit durch Gerbsäure. Schwieriger ist die Unterscheidung von Traubenzucker oder reducirendem Zucker überhaupt. Die Trennung durch Alkoholzusatz, in welchem Dextrin unlöslich, Traubenzucker löslich ist, genügt höchstens zu präparativen Zwecken und vielleicht auch da nicht einmal vollkommen, weil durch Alkohol niederfallendes Dextrin leicht Traubenzucker mit niederreisst, andererseits das Dextrin wiederum dem Traubenzucker in die Lösung folgt, so dass diese eine stärkere

---

[1] GÉLIS, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 52. Bd. S. 388.
[2] MUSCULUS, *Bulletin de la Soc. chim.* [2] 18. Bd. S. 66.
[3] BÉCHAMP, *Journ. f. prakt. Chemie* 69. Bd. S. 449.

Drehung der Ebene des polarisirten Lichts zeigt, als sie dem vorhandenen Zucker nach haben sollte.[1] Da hiernach eine Scheidung des Dextrins und des Traubenzuckers behufs quantitativer Bestimmung durch Alkohol nicht möglich ist, so fragt es sich vor Allem, wie eins der hauptsächlichsten Mittel zur Erkennung und fast das einzige Mittel zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers, die alkalische Kupferoxydlösung, sich gegen Dextrin verhält.

Die mannichfachen über diesen Punkt angestellten Untersuchungen geben leider keine klare Antwort auf diese Frage, da die Zahl der Widersprüche beinahe mit der der Beobachtungen zusammenfällt. Die ganze Frage zerfällt naturgemäss in zwei Theile. Es handelt sich erstlich darum, ob das unveränderte Dextrin für sich im Stande ist, die alkalische Kupferoxydlösung zu reduciren, und zweitens, wenn dies nicht der Fall, ob das Dextrin durch die Bestandtheile der Kupferlösung selbst so leicht in Kupferoxyd reducirende Substanzen überzugehen vermag, dass dadurch seine Erkennung und Bestimmung neben Traubenzucker gefährdet erscheint.

Bezüglich des ersten Punktes lässt sich wohl aussprechen, dass unverändertes Dextrin Kupferlösung nicht reducirt. Hierin stimmen so ziemlich alle Beobachter überein, dass die Langsamkeit der Einwirkung des Dextrins auf Kupferlösung, die Abhängigkeit der Einwirkung von Zeitdauer, Concentrations- und auch Temperaturverhältnissen sich am einfachsten durch die Umbildung des nicht reducirenden Dextrins in einen reducirenden Körper erklären lasse. Es ist freilich mehr Sache der Definition, wenn man die in einer Dextrinlösung nach und nach sich zeigende reducirende Substanz nicht mehr Dextrin, sondern Traubenzucker nennt. Bewiesen ist die Gegenwart des letzteren durch den Eintritt der Oxydulreaction natürlich nicht.

Wenn nun das Dextrin, sei es auch in Folge seiner Umwandlung in Traubenzucker, im Stande ist, Kupferlösung zu reduciren, so fragt es sich weiter, ob diese Veränderung rasch genug erfolgt, um eine Unterscheidung und quantitative Bestimmung des Dextrins neben Traubenzucker und umgekehrt in Frage zu stellen. Die Dextrinbestimmung in einer Flüssigkeit, die ausserdem noch einen reducirenden Zucker enthält, ist abhängig von der Genauigkeit, mit welcher der letztere sich bestimmen lässt. Man kann sie nur ausführen, indem man in einem Theil der Flüssigkeit die Menge des ursprünglich vorhandenen Zuckers bestimmt, in einem zweiten Theil nach dem Kochen mit Schwefelsäure die Menge des letzteren nebst dem aus dem Dextrin neu entstandenen und dann aus der Differenz des Kupferoxyduls das Dextrin berechnet. Fällt also die Menge des ursprünglich vorhandenen Zuckers zu hoch aus, sobald das Dextrin gleichfalls etwas reducirend wirkt, so wird selbstverständlich die auf Dextrin umzurechnende Differenz zwischen den beiden Bestimmungen zu niedrig ausfallen. Ueber die Zeitdauer, welche erforderlich ist, um mit Dextrin eine Reaction auf Kupferoxyd hervorzurufen, sind nun allerdings die Meinungen äusserst getheilt, so dass sich eine vollständige Stufen-

[1] Vgl. Hoppe-Seyler, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 9. Bd. S. 116.

leiter von einem Extrem zum anderen aufstellen liesse. Nach BARFOED[1] können selbst sehr schwache Dextrinlösungen aus ihren Mischungen mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Natron oder mit FEHLING'scher Lösung, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch, und zwar in erhöhtem Masse, in der Wärme, Kupferoxydul ausscheiden. Eine Dextrinlösung, die nur 1 p. C. enthält, bleibt bei gewöhnlicher Temperatur mit Natronlauge und Kupfersalz unverändert, bei einer etwas grösseren Concentration fängt sie an, nach einigen Stunden einen rothen Niederschlag abzusetzen und fährt damit mehrere Tage fort, bis sie einen gewissen Grad der Verdünnung erreicht hat. Bei Erwärmung bis zum Kochen giebt die Mischung, selbst wenn sie in der Kälte sich hielt, gleich oder recht bald einen rothgelben oder rothen Niederschlag. Auf ähnliche Weise verhält sich eine Mischung von Dextrin mit FEHLING'scher Lösung, doch so, dass sie sowohl in der Kälte als in der Wärme schneller und bei grösserer Verdünnung als jene reducirt wird. So geben z. B. nach BARFOED 5 C.-C. von einer Dextrinlösung, die nur 1 pro Mille, ja selbst nur $^1/_{10}$ pro Mille Dextrin enthält, mit 6—8 Tropfen FEHLING'scher Lösung nach dem Kochen und kurzem Ruhen deutliche Reaction. Mit diesen Angaben BARFOED's im schärfsten Widerspruch stehen die Beobachtungen BRUECKE's, der bei längerem Kochen nicht nur des Achroodextrins, sondern auch des Erythrodextrins mit Kupfersulphat und Kali keine oder nur eine verschwindend kleine Reaction erhielt. Diese genau entgegengesetzten Resultate beider Forscher lassen natürlich keine andere Erklärung zu als die, dass es sich um verschiedene Substanzen gehandelt habe. Entweder giebt es ausser den nicht reducirenden Dextrinen noch ein oder einige andere, denen diese Eigenschaft zukommt, und die sich unter nicht weiter controllirbaren Bedingungen bilden, oder es existiren chemische Verbindungen zwischen dem Dextrin und dem Traubenzucker von ziemlicher Festigkeit. Weist doch auch das Verhalten von Dextrin und Zucker bei der Einwirkung der Diastase (vgl. S. 107) auf das Bestehen einer innigeren Verbindung zwischen beiden Substanzen hin.

Sieht man ab von der beinahe einzig dastehenden Angabe BARFOED's, so führen die meisten anderweitigen Untersuchungen darauf hin, dass die durch das Dextrin veranlasste Reduction der FEHLING'schen Flüssigkeit unter Umständen so unbedeutend ist, dass dadurch eine Traubenzuckerbestimmung neben Dextrin nicht absolut unmöglich gemacht wird. Diese günstigen Umstände sind starke Verdünnung der Dextrinlösung und kurze Einwirkung der FEHLING'schen Flüssigkeit auf dieselbe. Je länger man die Probe kocht, um so grösser wird der Fehler, bei einer Zeitdauer von nur wenigen Minuten kann derselbe nach G. RUMPF und CH. HEINZERLING[2] vernachlässigt werden. Es empfiehlt sich daher, für genauere Versuche durch eine vorläufige Probe die Anzahl der nöthigen Kubikcentimeter zu ermitteln, um den zweiten gültigen Versuch möglichst rasch ausführen zu können.

---

[1] BARFOED, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 12. Bd. S. 29.

[2] RUMPF u. HEINZERLING, *ibid.* 9. Bd. S. 358; vgl. auch REISCHAUER, *ibid.* 2. Bd. 233; KEMPER, *Archiv d. Pharm.* 115. Bd. S. 250.

Die FEHLING'sche Lösung enthält ausser dem Kupfersalz und de Alkali als unersetzbare Bestandtheile noch weinsaure Salze, die sic durch andere Mittel ersetzen lassen (vgl. § 36). Nun geben RUMI und HEINZERLING an, dass es namentlich diese letzteren sind, welch die Reductionsfähigkeit des Dextrins begünstigen. Bei $^1/_4$stündige Kochen mit verdünnter Natronlauge blieb das von den Genannten ang wandte Dextrin vollständig ungeändert, dagegen rief ein ebenso lange Kochen mit Seignettesalz eine sehr deutliche Reductionsfähigkeit hervo Es zeigt dies also, dass das Dextrin nur sehr langsam durch Kochen mi Alkali, schneller durch Erhitzen mit weinsauren Salzen in einen redu cirenden Körper übergeführt wird. Der erste Theil dieses Resultats er giebt sich gleichfalls aus den oben mitgetheilten Versuchen BRUECKE's, wonach beim Kochen von Dextrin mit Kupfersulphat und Kali allein kaum eine Reduction bemerkbar wird, und ferner auch aus den Beobachtungen BARFOED's über die grössere Empfindlichkeit der FEHLING'schen Lösung gegen Dextrin, im Vergleich mit einer ohne weinsaure Salze bereiteten Kupferlösung. Man könnte daher vielleicht der Ausführung der Dextrin- und Traubenzuckerbestimmung durch Ersatz der weinsauren Salze durch ein anderes Mittel eine grössere Sicherheit geben. Indess liegen die Verhältnisse leider auch hier wiederum nicht so klar, weil andererseits W. NAEGELI[1] wenigstens für sein Amylodextrin einen sehr leichten Uebergang in eine reducirende Substanz beim Kochen mit Kali nachgewiesen hat, und daraus den sehr einleuchtenden Schluss zieht, dass es demnach bei dem eigentlichen Dextrin nicht anders sein werde. Eine 2procentige Lösung von Amylodextrin, mit Kalilauge (ungefähr 1procentig) während einer Minute gekocht, ergab nachher sehr entschiedene Reduction beim Erhitzen mit FEHLING'scher Flüssigkeit. Es fehlt allerdings hier jeder Gesichtspunkt, wie diese so entgegengesetzt lautenden Angaben zu vereinigen wären.

Vor Kurzem hat BARFOED[2] ein weiteres Mittel zur qualitativen Unterscheidung von Dextrin und Traubenzucker angegeben, welches indess noch nicht weiter geprüft worden zu sein scheint. Es beruht auf der Anwendung von schwach essigsaurem Kupferoxyd. Mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd giebt eine Auflösung von Traubenzucker bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag von Kupferoxydul. Eine Auflösung von reinem Dextrin hält sich dagegen mehrere Tage klar und unverändert. Beim Kochen tritt eine geringe Reduction ein. Mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Kupfer, die mit ein wenig freier Essigsäure versetzt ist, giebt eine Auflösung von Traubenzucker nach kurzem Kochen und darauf folgendem Stehen ebenfalls einen rothen Niederschlag, während Dextrin keine Einwirkung zeigt. Die Kupfer lösung, die hierzu benutzt werden soll, darf indess nicht zu viel frei Essigsäure enthalten, denn in solchem Falle wird sie auch nicht durc Traubenzucker reducirt. Sie wird am besten nach folgender Vorschri bereitet: 1 Thl. krystallisirtes, neutrales, essigsaures Kupferoxyd wird

[1] NAEGELI, *Stärkegruppe* S. 85.
[2] BARFOED, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 12. Bd. S. 27.

15 Thln. Wasser gelöst und 200 C.-C. dieser Lösung mit 5 C.-C. Essigsäure (mit 38 p. C. wasserfreier Säure) versetzt. Die Lösung enthält also ungefähr 1 p. C. wasserfreier Säure. Bei der Ausführung des Versuchs darf man nur wenige Tropfen Kupferlösung zusetzen und nur einen Augenblick aufkochen, damit die freie Säure nicht verdampft. Nach BARFOED lassen sich dadurch noch sehr kleine Mengen von Traubenzucker im Dextrin nachweisen.

Es bleibt nur noch übrig der Unterscheidung des Dextrins von dem Gummi zu gedenken, welches in seinen äusseren Eigenschaften und seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Dextrin ähnlich ist. Hierzu hat Z. ROUSSIN[1] folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man verdunstet die Flüssigkeit, welche beide Körper enthält, zum Syrup, setzt das 10fache Volumen Weingeist von 90 p. C. zu diesem, wäscht die dadurch entstehende Ausscheidung mit Weingeist von derselben Stärke und trocknet. Von dieser Masse wird 1 Grm. in 10 C.-C. Wasser gelöst, mit 30 C.-C. Weingeist von 56 p. C., 4 Tropfen Eisenchloridlösung (welche 26 p. C. wasserfreies Chlorid enthält) und einigen Decigramm gepulverter Kreide versetzt. Nach lebhaftem Umrühren wartet man 3—4 Minuten, bringt dann das Ganze auf ein Filtrum und wäscht mit Weingeist von 56 p. C. aus. Aus dem Filtrat wird das Dextrin mit Weingeist von 95 p. C. gefällt. Nach 24 Stunden wird der überstehende Weingeist abgegossen, das Dextrin in wenig Wasser gelöst und nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade gewogen. Die Verbindung von Gummi und Eisenoxyd, die auf dem Filter bleibt, ist in wenig verdünnter Salzsäure zu lösen, das Gummi durch Fällung mit Weingeist von 95 p. C. abzuscheiden und nach dem Auswaschen ebenfalls in Wasser aufzunehmen, zu trocknen und zu wägen. Die Fällung des Gummis durch Eisenchlorid unter Zusatz von Kreide ist so vollständig, dass im Filtrat nur Chlorcalcium nachgewiesen werden kann. Andrerseits enthält der aus reinen Dextrinlösungen abgeschiedene Eisenoxydniederschlag keine Spur Dextrin, die ganze Menge desselben befindet sich im Filtrat. Entsteht schon auf Zusatz von Eisenchlorid allein ein Niederschlag, so ist die Anwesenheit von Gummi bewiesen; Trübung des Filtrats bei Zugabe seines acht- bis zehnfachen Volumens Weingeist zeigt vorhandenes Dextrin an. — Ob eine fragliche Substanz Dextrin oder Gummi arabicum ist, lässt sich übrigens auch durch Zusatz von Oxalsäure zu der Lösung leicht entscheiden; da letzteres eine Kalkverbindung ist, so wird die Lösung dadurch trübe und milchig, während eine Dextrinlösung dabei ziemlich klar bleibt.[2]

---

[1] ROUSSIN, *Neues Jahrb. f. Pharm.* 31. Bd. S. 30.
[2] Vgl. HAGER, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 11. Bd. S. 350.

III.

DIE KOHLEHYDRATE $C_6H_{12}O_6$.

DIE DEXTROSE.

§ 35.

So alt auch die Kenntniss der Zuckerarten überhaupt ist, so hat man doch erst von Anfang dieses Jahrhunderts an mit Bestimmtheit die Dextrose von dem Rohrzucker unterschieden. Ausser dem Namen Dextrose trägt die Substanz auch den Namen Traubenzucker, obwohl dies nicht ganz richtig ist, weil der Zucker der Trauben allerdings Dextrose enthält, aber gemengt mit dem folgenden Zucker, der Laevulose. Die Bezeichnung Glukose ist ein Gattungsname. Man versteht darunter alle reducirenden Zucker überhaupt. Die procentische Zusammensetzung des Traubenzuckers ist zuerst von DE SAUSSURE und PROUT untersucht und ziemlich richtig gefunden worden. LIEBIG[1] leitete aus den Analysen der genannten Forscher die Formel $C_6H_{14}O_7$ ab, die für den krystallwasserhaltigen Zucker richtig ist. Aus den Analysen der Kochsalzverbindungen der Dextrose von H. BRUNNER berechnete dann später BERZELIUS[2] die noch jetzt geltende Formel $C_6H_{12}O_6$ für die wasserfreie Dextrose.

Der Traubenzucker ist jedenfalls im Pflanzenreich sehr weit verbreitet, wenngleich nur in verhältnissmässig wenigen Fällen genauere Untersuchungen ausgeführt sind. Der Eintritt der Kupferoxydulreaction genügt selbstverständlich nicht, um den betreffenden Zucker mit Dextrose zu identificiren. Hierzu müssen ausführlichere Untersuchungen angestellt werden, die grösseres Material verlangen, und dasselbe gilt natürlich in noch höherem Grade, wenn es sich darum handelt, die Menge des vorhandenen Zuckers zu bestimmen. Genauere Angaben über das Vorkommen des Traubenzuckers hat man daher nur bezüglich einiger Früchte und anderer Pflanzenorgane.[3] In allen besser untersuchten Fällen findet man den Traubenzucker in Gesellschaft mit Laevulose, und zwar in demselben Verhältniss gemischt, wie beide Zucker aus dem Rohrzucker entstehen, zum Theil auch noch mit dem letzteren vermengt. Die wenigen Beobachtungen, bei welchen man einen Ueberschuss der Dextrose über die Laevulose in gewissen Pflanzensäften mit Hülfe der

---

[1] LIEBIG, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 31. Bd. S. 339.

[2] BERZELIUS, *Jahresbericht f. Chemie* 1837 16. Bd. S. 213.

[3] Bestimmungen über den Zuckergehalt verschiedener Früchte findet man bei FRESENIUS, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 101. Bd. S. 219; MARGOLD, *Jahresber. f. Agrikultur-Chemie* 1861—1862 S. 51; SESTINI, *Jahresbericht f. Chemie* 1867 S. 764; SCHULZE, *Jahresber. f. Agrikultur-Chemie* 1868—1869 S. 162. Die an den citirten Orten angegebenen Zahlen beziehen sich indess nicht auf Dextrose, sondern auf Invertzucker, das Gemenge gleicher Gewichtsmengen Laevulose und Dextrose. Vgl. auch unter Laevulose.

tischen Analyse constatirt zu haben glaubt, sind zweifelhaft. Der von erkrankten Lindenblättern hier und da in bedeutender Menge ausgeschwitzte Saft enthält nach BIOT[1] neben Rohrzucker noch eine stark rechtsdrehende Substanz, die man häufig in den Lehrbüchern einfach als Traubenzucker bezeichnet findet. Diese Substanz ist indess nach J. BOUSSINGAULT[2] nicht gährungsfähig, also auch nicht Dextrose, und wird von dem Genannten einfach als Dextrin bezeichnet. BOUSSINGAULT schätzt die Zuckermenge des von 1 Quadratmeter erkrankter Blätter ausgeschwitzten Saftes auf 13,9 Grm. Rohrzucker, 7,33 Grm. Invertzucker und 5,62 Grm. Dextrin; durch Abschätzung der Gesammtfläche eines Baumes ergiebt sich nach BOUSSINGAULT, dass derselbe an einem Tag 2—3 Kilogrm. trockene Substanz liefert. 1 Quadratmeter gesunder Blätter enthält ebenfalls nach Abschätzung 3,57 Grm. Rohrzucker, 0,86 Grm. Invertzucker und kein Dextrin.

Der Traubenzucker kann bis jetzt nur durch Umwandlung anderer ihm nahe stehender Verbindungen erzeugt werden, wie bei der Stärke bereits erwähnt, und bei der Inversion des Rohrzuckers noch besprochen werden wird. Auch bei der Inversion von Milchzucker, mit Hülfe verdünnter Schwefelsäure, bildet sich nach H. FUDAKOWSKY[3] Dextrose neben einem anderen Zucker. Eine wahre Synthese des Traubenzuckers ist bis jetzt noch nicht ausgeführt worden. Einzelne Angaben, wonach Traubenzucker oder diesem sehr nahe verwandte Substanzen bei gewissen Reactionen erhalten worden sind, sind zweifelhaft. Nach C. LOEWIG[4] erhält man einen syrupförmigen, gährungsfähigen Zucker, wenn man Oxalsäureäther $C_2(C_2H_5)_2O_4$ mit Hülfe von Natriumamalgam reducirt, neben anderen Producten. Diese Versuche sind indess von BRUNNER[5] ohne Erfolg wiederholt worden, es entsteht Desoxalsäure, eine zuckerähnliche Substanz lässt sich aber nicht auffinden. Eine zweite, durch ihr Verhalten zu alkalischer Kupferlösung, durch ihren süssen Geschmack und ihr Verhalten beim Erhitzen zuckerähnliche, aber nicht optisch active und nicht gährungsfähige Substanz erhielt A. BUTLEROW[6] durch Erhitzen von Dioxymethylen (polymerisirtem Methylaldehyd) mit Kali oder Natronlauge. Die Verbindung wurde Methylenitan genannt, ihre Formel durch $C_7H_{14}O_6$ ausgedrückt. Seit 1861, dem Jahre ihrer Entdeckung, ist indess nirgends eine weitere Mittheilung über diese im Fall ihres Entstehens doch sehr interessante Verbindung gemacht worden.

Die Entstehung zuckerartiger Körper hat man ferner bei einer Reihe anderer Reactionen beobachtet. Wir stellen diese Beobachtungen hier zusammen, ohne dass damit gesagt sein soll, dass der betreffende Zucker gerade für Dextrose zu halten sei. Diese Identitätsfrage ist vielmehr in den meisten Fällen gänzlich unberücksichtigt geblieben, oder lässt sich

---

[1] BIOT, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 7. Bd. S. 351.
[2] BOUSSINGAULT, *Compt. rend.* 74. Bd. S. 87.
[3] FUDAKOWSKY, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 9. Bd. S. 42.
[4] LOEWIG, *Journ. f. prakt. Chemie* 83. Bd. S. 129.
[5] BRUNNER, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 3. Bd. 974.
[6] BUTLEROW, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 120. Bd. S. 295.

sogar mit Sicherheit verneinen. Nach BERTHELOT[1] erhält man bei der durch gewisse thierische Gewebe, namentlich die Testikel, eingeleiteten Gährung von Glycerin und Mannit eine dem Traubenzucker ähnliche Zuckerart, welche gährungsfähig ist, Kupferoxyd reducirt, aber die Ebene des polarisirten Lichts wahrscheinlich nach links ablenkt. Da hier Gährung, also ein vitaler Vorgang mitspielt, so kommt natürlich diese Bildung einer zuckerähnlichen Substanz einer wahren Synthese nicht gleich. Aus Mannit entsteht nach GORUP-BESANEZ[2] ein gährungsfähiger, aber vollständig optisch inactiver, syrupförmiger Zucker, wenn man ersteren mit Wasser und Platinmohr längere Zeit auf 30—40° erwärmt. Als Nebenproducte der Mannitose, wie GORUP-BESANEZ diese Substanz nennt, entstehen Mannitsäure, Kohlensäure, Ameisensäure und andere, unbekannte Substanzen.

Man hat ferner das Auftreten zuckerähnlicher Substanzen bei gewissen Spaltungen von Proteïnsubstanzen, allerdings nur thierischer Abstammung, beobachtet. Bei der nahen Verwandtschaft derselben mit den pflanzlichen Proteïnstoffen ist hiernach auch bei diesen die Möglichkeit einer ähnlichen Zersetzung anzunehmen.

Die Glukoside liefern bekanntlich bei Spaltungen durch Säuren, Fermente etc. gleichfalls unter anderen Producten eine Zuckerart, welche in einigen Fällen bestimmt mit dem Traubenzucker identisch, in anderen Fällen ebenso bestimmt nicht identisch ist, und in manchen endlich noch gar nicht genauer untersucht ist. Wir stellen das hierüber Bekannte zusammen. Sollen solche Angaben einen Werth beanspruchen, so genügt nicht die einfache Angabe, ob Traubenzucker oder nicht, sondern es ist die Kenntniss der Entscheidungsgründe wünschenswerth, da diese nicht in allen Fällen gleichwerthig sind. Es mag dies die etwas grössere Ausführlichkeit in der folgenden Zusammenstellung der wichtigsten Glukoside entschuldigen.

1. Amygdalin und Salicin geben nach O. SCHMIDT[3] Traubenzucker. Derselbe wurde nach seinem optischen Verhalten, nach seinem Verhalten zu Hefe und zu alkalischer Kupferlösung mit reiner Dextrose verglichen und gab in jeder Beziehung Uebereinstimmung mit dieser. Die Analyse des krystallwasserhaltigen und des wasserfreien Amygdalin- und Salicinzuckers führte zu der Formel $C_6H_{12}O_6,H_2O$, beziehentlich $C_6H_{12}O_6$. Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse waren ebenfalls dieselben, wie bei der Dextrose.

2. Solanin. Der Zucker desselben besitzt nach C. ZWENGER und A. KIND[4] alle Eigenschaften des Traubenzuckers. Speciell angegeben findet man, dass der Solaninzucker in vollständig farblosen, wohlausgebildeten, scheinbar rhombischen Prismen mit domatischer Zuspitzung krystallisirt, und ihm nach Analyse die Formel $C_6H_{14}O_7$ zukommt.

3. Populin. Der Zucker ist nicht näher untersucht. Wegen der

---

[1] BERTHELOT, *Compt. rend.* 44. Bd. S. 1002.
[2] GORUP-BESANEZ, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 118. Bd. S. 257.
[3] SCHMIDT, *ibid.* 119. Bd. S. 92.
[4] ZWENGER u. KIND, *ibid.* 118. Bd. S. 129.

Beziehungen des Populins zum Salicin ist der Zucker jedenfalls auch Traubenzucker.

4. Aesculin. Der Zucker nach F. ROCHLEDER und R. SCHWARZ[1] bei 100° getrocknet, $2(C_6H_{12}O_6),H_2O$, ist süss, krystallisirbar, reducirt Kupferoxyd und ist nach ZWENGER[2] gährungsfähig, sonst nicht weiter untersucht.

5. Phloridzin. Der Zucker besitzt nach J. LOEWE[3] alle Eigenschaften des Traubenzuckers, er ist krystallisirbar und hat bei 100° getrocknet die Formel $C_6H_{12}O_6$.

6. Quercitrin. HLASIWETZ und PFAUNDLER[4] erhielten aus diesem Glukosid durch Spaltung den Isodulcit $C_6H_{12}O_5 + H_2O$, eine nicht gährungsfähige, rechtsdrehende, leicht und schön krystallisirende Substanz; RIGAUD[5] fand dagegen den Zucker des Quercitrins süss, syrupartig, über Schwefelsäure allmählich krystallinisch erstarrend, optisch inactiv, von der Formel $C_{12}H_{30}O_{15}$. HLASIWETZ vermuthet daher die Existenz mehrerer Quercitrine.

7. Rutin. Der Zucker ist nach ZWENGER und F. DRONKE[6] unkrystallisirbar, nicht gährungsfähig, optisch inactiv, Kupferoxyd in der Kälte reducirend, sonst nicht weiter untersucht.

8. Robinin. Der Zucker ist nach ZWENGER und DRONKE[7] ein süssschmeckender, unkrystallisirbarer, beim Erwärmen nach Caramel riechender Syrup, nicht gährungsfähig, Kupferoxyd leicht reducirend, von der Formel $C_6H_{12}O_6$. Mit Salpetersäure oxydirt, giebt er neben Oxalsäure vorzugsweise Pikrinsäure.[8]

9. Thujin. Der Zucker ist nach A. KAWALIER[9] eine amorphe, süsse Masse. Bei 100° getrocknet giebt er eine farblose, nach dem Erkalten zu weissem Pulver zerreibliche Substanz. Die syrupdicke Lösung krystallisirt selbst bei monatelangem Stehen nicht. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Traubenzuckers, von dem sich der Thujinzucker durch seine sonstigen Eigenschaften unterscheidet. Er reducirt indess FEHLING'sche Lösung in demselben Verhältniss wie der erstere.

10. Arbutin. Der Zucker krystallisirt nach KAWALIER.[10] Die bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz hat die Formel $C_6H_{14}O_7$. Alle Eigenschaften der analysirten Substanz stimmen mit Traubenzucker überein (ohne nähere Angaben).

11. Fraxin. Der Zucker ist nach ROCHLEDER[11] in nichts vom Traubenzucker unterscheidbar. Er bleibt als fast farbloser Syrup beim Ver-

---

[1] ROCHLEDER u. SCHWARZ, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 87. Bd. S. 186.
[2] ZWENGER, *ibid.* 90. Bd. S. 63.
[3] LOEWE, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 15. Bd. S. 34.
[4] HLASIWETZ u. PFAUNDLER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 127. Bd. S. 362.
[5] RIGAUD, *ibid.* 90. Bd. S. 283.
[6] ZWENGER u. DRONKE, *ibid.* 123. Bd. S. 145.
[7] ZWENGER u. DRONKE, *ibid.* 1. Supplb. S. 257.
[8] Ueber Quercitrin, Robinin u. Rutin vgl. LOEWE, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 14. Bd. S. 233, der die glukoside Natur dieser Substanzen überhaupt verneint.
[9] KAWALIER, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 29. Bd. S. 10.
[10] KAWALIER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 84. Bd. S. 356.
[11] ROCHLEDER, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 48. Bd. II. Abth. S. 236.

dampfen zurück, welcher nach längerer Zeit zu Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem absoluten Alkohol erhält man ihn weiss und wasserfrei. Seine Formel ist $C_6H_{12}O_6$.

12. Myronsäure. Der Zucker schiesst nach H. Will und W. Koerner[1] aus der Lösung in blumenkohlähnlichen Warzen an, die durch vorsichtiges Waschen mit wenig kaltem Wasser und durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt werden können. Er setzt sich aus der Lösung in absolutem Alkohol bei längerem Stehen in Warzen ab, welche aus feinen Nadeln bestehen, und welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° nichts mehr an Gewicht verlieren. In Bezug auf Drehung der Polarisationsebene, Schmelzpunkt, Verhalten gegen Kupferoxyd stimmt der Myronsäure-Zucker vollkommen mit der gewöhnlichen Dextrose überein. Die Analyse der aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle ergab die Formel $C_6H_{12}O_6,H_2O$. Der Zucker ist also entschieden Traubenzucker.

13. Saponin. Das durch Spaltung erhaltene Kohlehydrat ist nach Rochleder[2] im Moment der Abscheidung kein Traubenzucker, es ist nicht krystallinisch, in Alkohol nahezu unlöslich. Das Saponin dürfte somit bei der Zersetzung einen dem Dextrin oder Gummi nahestehenden Körper geben, der erst durch längere Einwirkung von Säuren in der Wärme in einen Zucker übergeht.

14. Chinovin. Der Zucker ist nach Hlasiwetz[3] nicht Traubenzucker, sondern kommt dem Mannitan nahe. Er ist unkrystallinisch, hat aber eine Neigung zum Festwerden, ist hygroskopisch, schmeckt fade und schwach bitter, riecht beim Erhitzen caramelartig und reducirt nur in concentrirter Lösung alkalische Kupferoxydlösung. Bei 100° getrocknet ist die Formel der Substanz $C_6H_{12}O_5$.

15. Xanthorhamnin giebt nach J. Gellatly[4] Traubenzucker, ohne nähere Angaben, in welcher Weise der Beweis hierfür geführt worden ist.

Aus dieser Zusammenstellung der besser untersuchten Glukoside ergiebt sich, dass es eigentlich nur wenige sind, bei denen Traubenzucker unter den Spaltungsproducten mit Sicherheit nachgewiesen worden ist. Legt man namentlich Gewicht auf die Drehung der Polarisationsebene, als das für die Bestimmung der Dextrose charakteristische Merkmal, so ist nur bei drei Glukosiden, dem Amygdalin, Salicin und der Myronsäure, die Entstehung von Dextrose unzweifelhaft dargethan. Bei Quercitrin, Rutin, Robinin, Thujin, Saponin, Chinovin ist das Spaltungsproduct entschieden nicht Traubenzucker, bei den übrigen ist das Auftreten von diesem bei der Spaltung nur mehr oder weniger wahrscheinlich.

Die Darstellung des Traubenzuckers im Grossen ist Sache der Technik. Wir beschränken uns hier auf die Angaben einiger Methoden, nach welchen aus den käuflichen Präparaten chemisch reine Dextrose isolirt werden kann. Nach Fr. Mohr[5] löst man möglichst kräftigen Stärkezucker

[1] Will u. Koerner, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 125. Bd. S. 257.
[2] Rochleder, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 45. Bd. II. Abth. S. 7.
[3] Hlasiwetz, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 111. Bd. S. 182.
[4] Gellatly, *Chem. Central-Bl.* 1858 S. 477.
[5] Mohr, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 12. Bd. S. 296.

im Wasserbade in etwa der Hälfte seines Gewichts Wasser auf und filtrirt dann in einen Glastrichter, dessen Hals unten durch einen Stopfen geschlossen ist. Wenn der Trichter beinahe gefüllt ist, setzt man ihn mit einer Glasplatte bedeckt auf einem Stativ mehrere Monate in einen kühlen Keller, wo der Traubenzucker als Hydrat wieder krystallisirt. Man löst nun den Stopfen und lässt alles noch Flüssige abfliessen. Dann bedeckt man den Zucker mit einer Schicht Weingeist von 80 p. C. und deplacirt damit so lange, bis der Zucker blendend weiss ist. Man trocknet zuerst an freier Luft, dann über Chlorcalcium. Wärme darf man nicht eher anwenden, bis die meiste Feuchtigkeit schon entfernt ist, weil sonst der Zucker in der Feuchtigkeit erweicht und zusammenbäckt. Ist der Stärkezucker sehr geringhaltig, so krystallisirt nur wenig heraus, weil das Dextrin und andere Stoffe ihn in Lösung halten.

Aus Rohrzucker kann man nach H. SCHWARZ[1] leicht Traubenzucker erhalten. Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass mit wenig Salzsäure versetzter 80procentiger Alkohol schon in der Kälte ganz erhebliche Mengen von reinem Rohrzucker nach und nach auflöst, nach längerem Stehen aber chemisch reinen Traubenzucker in undeutlichen Warzen massenhaft ausscheidet. Zweckmässig verfährt man dabei nach NEUBAUER[2] in folgender Weise: 5—600 C.-C. Alkohol von 80 p. C. versetzt man mit 30—40 C.-C. rauchender Salzsäure und trägt in diese Mischung feingepulverten Rohrzucker nach und nach ein. Hört das Lösungsvermögen in der Kälte nach erneutem Zusatz von Rohrzucker und wiederholtem Umschütteln allmählich auf, oder beginnt bereits der gebildete Traubenzucker sich abzuscheiden, so giesst man die Flüssigkeit von etwa noch vorhandenem Rohrzucker ab und überlässt sie in einem geschlossenen Gefäss der Krystallisation. Ist diese beendigt, so sammelt man den auskrystallisirten Traubenzucker auf einem Filter, wäscht mit Weingeist bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus und lässt die Krystalle sodann auf Fliesspapier an der Luft vollständig trocken werden. Die saure alkoholische Mutterlauge sättigt man darauf abermals in der Kälte mit gepulvertem Rohrzucker, worauf man nach einiger Zeit eine zweite Krystallisation von reinem Traubenzucker erhält. Man kann auf diese Weise die alkoholische Flüssigkeit noch öfters benutzen, auch wenn sie sich schliesslich am Licht gelblich oder schwach bräunlich färbt.

Nach diesen Methoden erhält man krystallwasserhaltigen Traubenzucker. Um aus diesem wasserfreien darzustellen, digerirt man ihn mehrfach mit erneuten Quantitäten absoluten Alkohols, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, und erwärmt schliesslich damit längere Zeit zum Kochen. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle der wasserfreien Dextrose aus. Sie werden auf einem Filter gesammelt, mit absolutem Alkohol abgewaschen, abgepresst und getrocknet. Sie enthalten gewöhnlich noch 0,3—0,8 p. C. Wasser, das ihnen durch Trocknen bei 110° entzogen werden kann. Käuflicher oder überhaupt solcher Traubenzucker, der mehr

---

[1] SCHWARZ, *Chem. Central-Bl.* 1872 S. 696.
[2] NEUBAUER, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 15. Bd. S. 192.

als 1 Mol. Wasser enthält, liefert, mit absolutem Alkohol behandelt, keine wasserfreien Krystalle.

Der wasserfreie Traubenzucker bildet harte, nicht hygroskopische Nadeln, die bei 146° schmelzen. Löst man ihn in Wasser auf, so geht er nicht unmittelbar vollständig in den krystallwasserhaltigen Zustand über, sofern die Lösung beim Verdampfen über Schwefelsäure einen Rückstand lässt, der nur 3 p. C., nicht 9 p. C. Wasser, wie die Formel des krystallwasserhaltigen Zuckers verlangt, zeigt.[1]

Man kennt zwei Verbindungen des Traubenzuckers mit Krystallwasser. Die eine, nach der Formel $2(C_6H_{12}O_6)H_2O$ zusammengesetzt, ist sog. hart krystallisirter Traubenzucker, welcher nach einem nicht näher bekannten Verfahren von Fr. Anthon[2] dargestellt wird. Die zweite ist das gewöhnliche Hydrat $C_6H_{12}O_6,H_2O$, welches man erhält, wenn man Traubenzucker aus wässrigen oder weingeistigen Lösungen herauskrystallisiren lässt. Es bildet warzenförmige krystallinische Massen, deren einzelne Krystalle sechsseitige Tafeln bilden. Beim Erwärmen fangen diese Krystalle bei 60° zu erweichen an, schmelzen bei 86° und verlieren bei längerem Erhitzen auf 100° ihr Krystallwasser. Man kann den Traubenzucker indess auch entwässern, ohne ihn zu schmelzen, wenn man eine geringe Menge (3—4 Grm.) zuerst während 2 Stunden bei 60° in einem Strom trockener Luft erwärmt, wobei das Krystallwasser schon wegzugehen anfängt, und dann erst die Temperatur auf 80—100° steigert.

In Wasser ist der Traubenzucker sehr leicht löslich. Nach Anthon lösen

100 Gwthle. Wasser von 15° { 81,68 $C_6H_{12}O_6$ / 89,36 $(C_6H_{12}O_6)_2,H_2O$ / 97,85 $(C_6H_{12}O_6),H_2O$

Die Löslichkeit in Alkohol geht aus folgenden Zahlen hervor:

100 Gwthle.	Alkohol	v.	0,837	sp.	Gw.	lösen	bei	17,5°	1,95 Gwthle.	$C_6H_{12}O_6$
100	„	„	„ 0,880	„	„	„	„		9,30 „	„
100	„	„	„ 0,910	„	„	„	„		17,74 „	„
100	„	„	„ 0,950	„	„	„	„		36,45 „	„

Der Traubenzucker ist, wie die meisten Kohlehydrate, optisch activ und dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts. Das moleculare Drehungsvermögen[3] des wasserfreien Traubenzuckers fand in neuerer

---

[1] Vgl. Schmidt, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 119. Bd. S. 92.

[2] Anthon, *Chem. Central-Bl.* 1859 S. 289.

[3] Vielleicht ist eine kurze Erklärung dieses vielfach gebrauchten Ausdruckes hier am Platze. Die Drehung der Polarisationsebene ist nicht nur proportional der Länge der durchstrahlten Schicht, sondern sie ist auch bei gleicher Länge dem Gehalt derselben an optisch activer Substanz proportional. Löst man p Grm. einer optisch activen Substanz in q Grm. Lösungsmittel, und ist δ die Dichtigkeit der Lösung, so ist $\frac{p+q}{\delta}$ das Volumen der Lösung und $\frac{p\,\delta}{p+q}$ die Menge der in der Volumeneinheit vorhandenen activen Substanz. Füllt

Zeit HOPPE-SEYLER[1] zu 56,4°, TOLLENS[2] zu 53,1° für Natriumlicht, dasjenige des wasserhaltigen Zuckers $C_6H_{12}O_6,H_2O$ ist nach TOLLENS 48,27°. Dieses Drehungsvermögen zeigt der Traubenzucker indess nur in Lösungen, die längere Zeit gestanden haben. Frisch bereitete Lösungen zeigen die Erscheinung der Birotation, d. h. der in ihnen gelöste Traubenzucker dreht fast noch einmal so stark, so dass sein moleculares Drehungsvermögen $= +\ 106°$ ist. Lässt man aber eine solche Lösung einige Zeit stehen, so sinkt die Rotation bis auf 56 beziehentlich 53° und wird hierbei constant. Zusatz von Säuren zu der Lösung beschleunigt diese Umwandlung, noch schneller geht sie aber durch Erhitzen vor sich, so dass nach 2 Minuten langem Kochen bereits das constant bleibende Rotationsvermögen eingetreten ist. Umgekehrt ändert sich bei 0° das Drehungsvermögen der frisch bereiteten Lösung nur sehr langsam.

Diese Erscheinung hat man anfänglich durch Veränderung im Gehalt des Krystallwassers zu erklären versucht. BÉCHAMP hatte nämlich gefunden, dass im Wasserbade erhitzter Traubenzucker, welcher sein Wasser vollständig verloren hatte, eine wässrige Lösung gab, die von Anfang an ein constantes einfaches Drehungsvermögen zeigte, und schloss hieraus, dass die Umwandlung von $C_6H_{12}O_6,H_2O$ in $C_6H_{12}O_6$ innerhalb der Lösung die Ursache der Veränderung im Drehungsvermögen sei. Allein diese Erklärung muss schon deshalb als unzulässig verworfen werden, weil auch aus absolutem Alkohol unkrystallisirter, also wasserfreier Traubenzucker anfänglich die Erscheinung der Birotation zeigt und

---

man mit einer solchen Lösung ein Rohr von der Länge l, so kann man den hiermit beobachteten Drehungswinkel α dem Product $\frac{p\,\delta}{p+q} \cdot l$ gleichsetzen, sobald man noch eine Zahl $[\alpha]$ in die Gleichung einführt, welche dieser Genüge leistet. Man hat dann

$$\alpha = [\alpha] \cdot \frac{p\,\delta}{p+q} \cdot l$$

Die Zahl $[\alpha]$ muss eine Constante sein, da der Werth der Drehung nur von $\frac{p\,\delta}{p+q}$ und l abhängig ist. Diese Zahl ist von BIOT mit dem Namen moleculares Drehungsvermögen bezeichnet worden; um ihr eine in Worten ausdrückbare Bedeutung zu geben, setzt man das Lösungsmittel $q = 0$ und $l = 1$. Es wird dann

$$\alpha = [\alpha]\,\delta \text{ oder } [\alpha] = \frac{\alpha}{\delta}$$

d. h. das moleculare Drehungsvermögen ist gleich dem Drehungswinkel in einer Schicht der reinen Substanz von der Länge 1 dividirt durch ihre Dichtigkeit. Oder setzt man $l = 1$ und $\frac{p\,\delta}{p+q} = 1$, so wird

$$\alpha = [\alpha]$$

d. h. das moleculare Drehungsvermögen ist gleich dem Drehungswinkel in einer Schicht von der Länge 1, wenn die active Substanz in einem indifferenten Mittel so vertheilt ist, dass sich in der Volumeneinheit die Gewichtseinheit befindet (vgl. WUELLNER, *Lehrb. d. Experimentalphysik*, 3. Aufl. Leipzig 1875, 2. Bd. S. 597).

[1] HOPPE-SEYLER, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 14. Bd. S. 303. Es wurde Traubenzucker aus diabetischem Harn angewandt.

[2] TOLLENS, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 9. Bd. S. 487, Traubenzucker aus Stärke und Invertzucker.

erst später auf 56° zurückgeht. Ausserdem zeigt nicht jeder durch Wärme entwässerte Traubenzucker sofort die einfache Rotation. Es kommt hierbei auf die Art an, wie man entwässert. Verfährt man hierbei so, dass der Traubenzucker nicht zum Schmelzen kommt, indem man ihn bei niedriger Temperatur vorsichtig erhitzt (vgl. S. 200), so erhält man einen durch Wärme entwässerten Zucker, dessen frisch bereitete Lösung gleichfalls Birotation beobachten lässt. Es ist daher nicht das Entwässern, sondern das Schmelzen die Hauptsache. Das Sinken der Rotation in einer Lösung des Zuckers muss somit auf einer ähnlichen Umwandlung in der Flüssigkeit beruhen, wie der Zucker sie beim Schmelzen erleidet. Das Phänomen ist also noch unerklärt, denn es ist blosse Umschreibung, keine Erklärung, wenn C. O. ERDMANN vermuthet, dass in dem Traubenzucker die ihn zusammensetzenden Atome je nach der Menge der gebundenen Wärme sich in zweierlei Art zusammenlagern können, zu krystallinischem oder amorphem Zucker, deren ersterem ein grösseres Drehungsvermögen als dem letzteren zukomme.

Man kennt Verbindungen des Traubenzuckers mit Metalloxyden, Salzen und Säuren. Die Verbindungen mit Metalloxyden sind sämmtlich von zweifelhafter Zusammensetzung. Die Kaliverbindung entsteht, wenn eine alkoholische Dextroselösung mit einer alkoholischen Kalilösung versetzt wird, wobei sie sich in weissen Flocken niederschlägt, die an die Luft gebracht zerfliessen und Kohlensäure anziehen. Ebenso unbestimmter Natur sind die Verbindungen mit Baryt, Kalk und Bleioxyd. Auch mit Kupferoxyd kann sich der Traubenzucker verbinden, wie es scheint, in mehreren Verhältnissen. Man erhält diese Verbindungen durch Fällung alkalischer Traubenzuckerlösung mit Kupfersalzen. Bei Anwendung von schwefelsaurem Kupferoxyd erhielt E. SALKOWSKY[1] eine Verbindung, deren ungefähre Zusammensetzung durch Einwirkung von Traubenzucker und Kupfersulphat in bestimmten atomistischen Verhältnissen ermittelt werden konnte. Es stellte sich dabei heraus, dass die Ausfällung des Zuckers nur dann vollständig erfolgte, sobald die Mischung auf 1 Mol. Zucker gerade 5 Mol. Kupferoxyd enthielt. Die Formel würde somit $C_6H_{12}O_6 5CuO$ sein. Durch die Analyse lässt sich die Formel nicht controlliren, weil der Niederschlag sich nicht ganz ohne Zersetzung, Bildung von Kupferoxydul und Verbrauch von Zucker auswaschen lässt. Die Verbindung ist löslich in Natronlauge, erhitzt man eine solche Lösung einige Minuten zum Sieden, so tritt eine starke Reduction ein, und das Filtrat ist völlig frei von Kupfer sowohl wie von Zucker. Zwei andere ähnliche Verbindungen sind von M. FILETI[2] untersucht worden. Die eine derselben entsteht, wenn man zu einer wässrigen Lösung von 2 Thln. Zucker und 6 Thln. Kalihydrat unter Umschütteln und mit Vermeidung von Erwärmung so lange eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kupfer zusetzt, als der anfänglich entstehende Niederschlag sich auflöst. Beim Filtriren der Flüssigkeit in 200 Grm. starken Alkohol scheiden sich blaue Flocken ab, die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Frisch bereitet löst sich die

[1] SALKOWSKY, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 12. Bd. S. 98.
[2] FILETI, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 8. Bd. S. 441.

Verbindung in Wasser, verliert aber die Löslichkeit nach einiger Zeit. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen grüne Flocken ab, die alkalische Lösung giebt unter diesen Umständen natürlich Oxydul. Der Kupfergehalt der Verbindung entspricht der Formel $C_6H_6Cu_3O_6,2H_2O$. Bei Anwendung des Kupfersulphats statt des Acetats erhält man eine kupferreichere Verbindung.

Unter den Salzen ist es namentlich das Chlornatrium, welches sich mit Dextrose verbindungsfähig zeigt. Man kennt die folgenden:

1. $C_6H_{12}O_6 2NaCl$
2. $2(C_6H_{12}O_6)2NaCl.H_2O$
3. $2(C_6H_{12}O_6)NaCl.H_2O$

Die dritte Verbindung erhält man leicht, wenn man möglichst dextrinfreien Traubenzucker mit Chlornatrium in Wasser löst und die concentrirte Kochsalz-Traubenzuckerlösung lange Zeit stehen lässt. Die Lösung pflegt nach einiger Zeit eine Schimmeldecke zu bekommen, und an derselben finden sich dann, meist an Pilzfäden in der Flüssigkeit schwebend, prachtvolle, allseitig ausgebildete Krystalle. Der grösste Theil setzt sich jedoch am Boden des Gefässes ab. Diese Verbindung zeigt die Erscheinung der Birotation frisch bereiteter Lösungen. Das moleculare Drehungsvermögen nimmt vom ersten Augenblick der Lösung eine Reihe von Stunden hindurch ab und sinkt etwa auf die Hälfte. Als das Drehungsvermögen constant war, erhielt L. Pasteur + 47,14°.

Auch mit Bromkalium kann sich nach J. Stenhouse[1] Dextrose verbinden. Wenn man gemischte Lösungen von 2 Mol. Zucker und 1 Mol. Bromnatrium in der Wärme abdunsten lässt, erhält man Krystalle von der Formel $2(C_6H_{12}O_6).NaBr$, die sich aus kochendem Alkohol umkrystallisiren lassen und trotz der abweichenden Zusammensetzung mit dem Kochsalz-Zucker isomorph sein sollen.

Von den Verbindungen des Traubenzuckers mit Säuren kennt man solche mit Weinsäure, Stearinsäure, Buttersäure, Benzoësäure und Essigsäure. Sie werden erhalten durch längeres Erhitzen des Zuckers mit den Säuren oder Säureanhydriden, und sind amorphe, fettige, entweder feste oder ölige Massen, die sich in Alkohol und Aether leicht, weniger leicht in Wasser lösen. Sie schmecken intensiv bitter; durch stärkere Säuren, sowie durch Alkalien lassen sie sich in Traubenzucker und die entsprechende Säure zerlegen.

Eine eigenthümliche Verbindung hat A. Colley[2] dargestellt und als Acetochlorhydrose bezeichnet. Sie entsteht durch Einwirkung von Chloracetyl auf Traubenzucker bei gewöhnlicher Temperatur. Das in Chloroform gelöste Reactionsproduct bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine halbflüssige, farblose, durchscheinende, bitter schmeckende Masse zurück, welche sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und in Chloroform löst, und einmal in ganz trockener, krystallinischer Form erhalten wurde. Die Formel dieser Verbindung ist $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$,

[1] Stenhouse, *Chem. Central-Bl.* 1864 S. 64.
[2] Colley, *Compt. rend.* 70. Bd. S. 401.

welche sich vielleicht in $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5 + C_2H_3O.Cl$ zerlegen lässt. Sie besitzt das Drehungsvermögen + 140°, reducirt alkalische Kupferlösung und destillirt im Vacuum theilweise zwischen 150—240°. Das Destillat ist der ursprünglichen Substanz ähnlich, zeigt aber nur das Drehungsvermögen + 71°. Beim Erhitzen der Acetochlorhydrose in wässriger Lösung in offenen Gefässen soll sich Traubenzucker zurückbilden.

Von den Verbindungen der unorganischen Säuren mit Dextrose ist nichts Sicheres bekannt. Die Auflösung des Zuckers in concentrirter Schwefelsäure soll eine bestimmte Verbindung, die Dextrose-Schwefelsäure $C_{24}H_{48}SO_{27}$, enthalten. Die Verbindungen des Traubenzuckers mit Salpetersäure sind ebenfalls wenig bekannt.

Durch längere Behandlung des Traubenzuckers mit Säuren oder Alkalien findet Zersetzung statt. Kocht man längere Zeit mit Schwefelsäure, so entstehen je nach der Concentration mehr oder minder dunkel gefärbte Producte, Huminsubstanzen (keine oder nur höchst geringe Spuren von Laevulinsäure oder Ameisensäure).[1] Doch widersteht der Traubenzucker der Huminbildung durch Säuren energischer, als die ihm verwandte Laevulose. Aehnliche Umwandlungen erleidet der Traubenzucker sehr schnell auch durch Einwirkung von Alkalien. Vermischt man eine Lösung des Zuckers mit der Lösung eines Alkalis, so verliert sich nach einigen Wochen die alkalische Reaction, und es lässt sich in ihr kein Zucker mehr nachweisen. Von den hierbei entstehenden Producten hat man zwei benannt, die Glucinsäure und die Saccharumsäure. Unter dem Namen Glucinsäure hat man indess, wie es scheint, mehrere verschiedene Substanzen zusammengeworfen, nämlich die Säure, welche Peligot[2] ursprünglich durch Einwirkung von Alkalien auf Traubenzucker erhielt und als Kalizuckersäure bezeichnete, und die Säure, welche Mulder[3] durch Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker erhielt. Da man beide für identisch ansah, so wurden sie mit demselben Namen Glucinsäure bezeichnet. Die Glucinsäure Mulder's aus Rohrzucker durch Schwefelsäure ist indess ein Gemenge mehrerer Substanzen, die theils aus der durch Inversion des Rohrzuckers entstandenen Laevulose, theils aus der Dextrose sich herleiten. Der von Mulder genauer untersuchte, sog. saure glucinsaure Kalk ist nach neueren Untersuchungen von A. v. Grote und Tollens[4] identisch mit dem Kalksalz der Laevulinsäure, einem Derivat der Laevulose, während die übrigen von ihm beschriebenen Producte, namentlich auch der neutrale, glucinsaure Kalk, nach Grote und Tollens zu diesem Kalksalz in gar keiner Beziehung stehen, sondern ihr Dasein nur der Einwirkung des angewandten Kalkes auf den bei Herstellung des Salzes noch vorhandenen Traubenzucker verdanken. Die Glucinsäure Mulder's ist demnach als chemisches Individuum zu streichen. Sie ist ein Gemenge von Derivaten der Laevulose durch Schwefelsäure und der Dextrose durch Alkalien.

---

[1] Vgl. Grote u. Tollens, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 1379.
[2] Peligot, Berzelius, *Jahresbericht f. Chemie* 1840 19. Bd. S. 457.
[3] Mulder, *ibid.* 1842 21. Bd. S. 444.
[4] Grote u. Tollens, *loc. cit.* S. 1380.

Die Glucinsäure aus Traubenzucker ist eine amorphe, trockene, weisse oder honigartige Masse. Ihre Eigenschaften, sowie ihre Zusammensetzung wird verschieden angegeben. Die sich bei derselben Zersetzung bildende Saccharumsäure ist nach H. REICHARDT[1] ein gelbbraunes Pulver von zusammenziehendem Geschmack, welches sich leicht in Alkohol und Wasser löst, und dessen Lösung sich allmählich dunkler färbt unter Abscheidung brauner Substanz.

Durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenen Zucker, oder durch Erhitzen desselben mit Ammoniakflüssigkeit werden braungefärbte Substanzen von sehr schwankendem Stickstoffgehalt (2—11 p. C.) erhalten. Sie besitzen bitteren Geschmack und riechen bei starkem Erhitzen nach verbranntem Fleisch. Nur beim Schmelzen mit kaustischen Alkalien entwickeln sie Ammoniak.

Leitet man gasförmige Salzsäure in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von Traubenzucker, so entsteht nach A. GAUTIER[2] eine mit dem Rohrzucker isomere Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sie ist eine weisse, dem Dextrin ähnelnde Masse von bitterem Geschmack, die sich in Wasser und Alkohol auflöst und alkalische Kupferoxydlösung reducirt. Mit Wasser auf 160° erhitzt, liefert die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}$ einen Zucker $C_6H_{12}O_6$, der sich von dem Traubenzucker durch seine Gährungsunfähigkeit unterscheidet.

Der Traubenzucker nimmt ausserordentlich leicht Sauerstoff auf und dient sehr häufig als Reductionsmittel. Bekannt ist die Leichtigkeit, mit welcher Gold-, Silber- und Wismuthsalze zu Metall und Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu Oxydul reducirt wird. Letztere Reaction, die von A. C. BECQUEREL[3] zuerst beobachtet wurde, bietet eins der wichtigsten Mittel zur Bestimmung des Zuckers, weshalb im folgenden § ausführlich darauf zurückgekommen werden wird. Unter den Zersetzungsproducten des Zuckers bei der Einwirkung der alkalischen Kupferlösung hat A. CLAUS[4] Tartronsäure in geringer Menge, ausserdem Ameisensäure, Oxalsäure und vielleicht auch Essigsäure nachgewiesen. Bei Anwendung sauerstoffreicher Metalloxyde geht eine noch tiefere Zersetzung vor sich, wobei häufig Aldehyde, oder deren nächste Verwandte, fette Säuren, sich beobachten lassen. Bringt man Bleisuperoxyd mit Wasser zum Kochen und setzt Traubenzucker allmählich in kleinen Portionen zu, so wird

---

[1] REICHARDT, *Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm.* 19. Bd. S. 384 u. 503.

[2] GAUTIER, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 1549.

[3] Die Zersetzung von Metallsalzen durch organische Substanzen wurde zuerst von VOGUEL (*Journ. de Pharmacie* [2] 1. Bd. S. 241) beobachtet, welcher hervorhebt, dass namentlich Zucker diese Eigenschaft besitzt. Eine Lösung von essigsaurem Kupfer wird nach VOGUEL unter Abscheidung von Oxydul durch Zucker zersetzt. BECQUEREL (*Annales de Chim. et de Phys.* [2] 47. Bd. 1831, S. 15) hat die Löslichkeit des Kupferoxyds in alkalischer Rohrzuckerlösung und die Reduction des Oxyds zu Oxydul beim Erwärmen gefunden, giebt auch an, dass das Gummi sich insofern anders verhält, als es mit dem Kupferoxyd eine unlösliche Verbindung bildet. Genauere Untersuchungen bezüglich des Verhaltens alkalischer Kupferoxydlösung zu verschiedenen Kohlehydraten hat TROMMER (*Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 39. Bd. S. 360) ausgeführt, und namentlich auch das Verhältniss von Rohrzucker und Traubenzucker in Bezug auf die Reduction klargestellt.

[4] CLAUS, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 147. Bd. S. 114.

Kohlensäure entwickelt, und fährt man mit dem Zusatz des Zuckers fort, bis das Bleioxyd seine Farbe in Weiss umgeändert hat, so erhält man reines kohlensaures Bleioxyd und in der Lösung ameisensaures Bleioxyd; ausser diesen beiden Producten soll nach STUERENBURG's[1] Untersuchungen nichts weiter entstehen als Wasser. Durch Kochen mit Mangansuperoxyd und Wasser verändert sich der Zucker nicht, bei Zusatz von Schwefelsäure findet Oxydation statt, und man erhält ein Destillat, welches die Reactionen des Aldehyds, aber auch den Geruch des Acroleïns besitzt.

Trockenes Bleisuperoxyd mit trockenem Zucker zusammengerieben erzeugt eine heftige, bis zur Entzündung sich steigernde Reaction. Ebenso energisch, wie Bleisuperoxyd, wirkt Ozon. Leitet man dasselbe längere Zeit durch eine alkalische Lösung von Traubenzucker, so wird derselbe vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, in wässriger Lösung greift Ozon den Zucker nicht an.[2] Auch durch Vermittelung von Platinmohr lässt sich Traubenzucker oxydiren. Veranlasst durch den Gedanken, dass die Hefe durch ihre Anziehung zum Sauerstoff auf den Zucker wirke, hat M. TRAUBE[3] anorganische, mit Anziehung zum Sauerstoff begabte Substanzen auf den Zucker einwirken lassen. Dabei hat sich herausgestellt, dass Platin im Zustand feinster Vertheilung bei einer Temperatur von 150—160° Zucker in wässriger Lösung spaltet. Es bildet sich hierbei einerseits reine Kohlensäure, andererseits ein flüchtiger, in seinem Geruch an Essigäther erinnernder Körper, der in Wasser reichlich löslich ist und durch Chlorcalcium in Form eines specifisch leichteren Oeles daraus abgeschieden wird, und mit Jod und Kali die bekannte Jodoformreaction giebt. Dass Hitze allein diese Zersetzung nicht bewirkt, hat TRAUBE durch einen Gegenversuch nachgewiesen. Bei Behandlung einer verdünnten Zuckerlösung mit Chlor, so lange, als davon noch etwas aufgenommen wird, findet zunächst wahrscheinlich einfache Addition des Chlors an den Zucker zu $C_6H_{12}O_6.Cl_2$ statt. Durch Zusatz von Silberoxydhydrat lässt sich das Chlor dieser hypothetischen Verbindung durch Sauerstoff ersetzen, und es entsteht die Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ (vgl. S. 188) zunächst als ein amorpher Syrup, der indess allmählich krystallinisch erstarrt. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man wenig Zuckersäure, viel Oxalsäure.

Auch durch viele organische Körper, alkalische Indigolösung, Pikrinsäure, rothes Blutlaugensalz etc. lässt sich Traubenzucker oxydiren, die hierbei aus ihm entstehenden Producte sind indess völlig unbekannt, und diese Reactionen haben daher nur ein analytisches Interesse (vgl. § 36).

So mannichfaltig die Methoden zur Oxydation des Traubenzuckers sind, so vereinzelt die Methoden zur Reduction. Lässt man Natriumamalgam auf denselben einwirken, so erhält man Mannit, indess ist dies nicht das einzige Product der Reaction. Destillirt man nach der Einwirkung des Amalgams die Flüssigkeit, so lässt sich aus dem Destillat ein

---

[1] STUERENBURG, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 31. Bd. S. 294.
[2] Vgl. GORUP-BESANEZ, *ibid.* 125. Bd. S. 207.
[3] TRAUBE, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 115.

Oel abscheiden, welches ein Gemenge mindestens dreier Alkohole ist. G. BOUCHARDAT[1] fand darunter Aethyl-, Isopropyl- und β-Hexylalkohol.

Bei Einwirkung von Hitze geht der Traubenzucker unter Wasserverlust in neue Verbindungen über. Erhitzt man ihn auf 170°, so erhält man eine mehr oder minder stark gefärbte Masse, welche indess eine farblose, kaum noch süss schmeckende Substanz einschliesst, die GÉLIS[2] Glucosan genannt hat. Diese Verbindung besitzt die Formel $C_6H_{10}O_5$, ist nicht mehr gährungsfähig, lässt sich aber durch Behandlung mit verdünnten Säuren wieder in Dextrose umwandeln. Mit dem Dextrin ist das Glucosan nur isomer, es unterscheidet sich von ihm durch ein viel schwächeres, auch nach rechts gerichtetes Rotationsvermögen. Bei noch stärkerem Erhitzen, 200—210°, verliert der Traubenzucker noch mehr Wasser und liefert dunkelbraune, als Caramel bezeichnete Massen. Durch Entfärbung mit Thierkohle soll man daraus eine farblose, Caramelan benannte, Substanz gewinnen können, welche von dem Glucosan durch ihre Unfähigkeit, wieder in Traubenzucker überzugehen, sich unterscheidet.

NACHWEISUNG UND BESTIMMUNG DER DEXTROSE.

§ 36.

Zur Bestimmung des Traubenzuckers sind eine grössere Anzahl von Methoden vorgeschlagen, welche theils nur zur qualitativen Ermittelung, theils zu dieser und zur quantitativen Bestimmung geeignet sind. Dieselben basiren sämmtlich auf der leichten Oxydirbarkeit des Zuckers durch gewisse Metalloxyde oder organische Verbindungen. Nur zur Nachweisung der Dextrose kann man folgende benutzen:

1. Die Wismuthmethode, zuerst von BOETTGER[3] angegeben, beruht auf der Reduction des Wismuthoxyds zu dunklem Metall in alkalischer Flüssigkeit. Zur Ausführung der Probe kocht man 1 Volumen der Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen der Lösung von 1 Thl. krystallisirtem kohlensauren Natron in 3 Thln. Wasser und fügt eine sehr geringe Menge basisch salpetersaures Wismuth hinzu. Besser wendet man zu dieser Probe eine alkalische Lösung von Wismuthoxyd an, wodurch nach FRANCQUI und VAN DE VYVERE[4] die Probe sicherer und augenfälliger werden soll. Zur Darstellung der Probeflüssigkeit fällt man eine Lösung von salpetersaurem Wismuth mit einem grossen Ueberschuss von Kali, erwärmt gelinde und setzt tropfenweise eine Weinsäurelösung zu. Der durch das Kali entstandene Niederschlag löst sich vollständig auf, noch ehe die alkalische Reaction wieder verschwunden ist. Traubenzucker bewirkt in dieser Lösung Verdunkelung und das Wismuth schlägt sich

[1] BOUCHARDAT, *Compt. rend.* 73. Bd. S. 1008.
[2] GÉLIS, *ibid.* 51. Bd. S. 331 u. *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 65. Bd. S. 496.
[3] BOETTGER, *Journ. f. prakt. Chemie* 51. Bd. S. 431.
[4] FRANCQUI u. VAN DE VYVERE, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 5. Bd. S. 263.

metallisch als ein schwarzes krystallinisches Pulver auf der Wand des Gefässes nieder. Täuschungen können bei dieser Methode herbeigeführt werden in Folge der gleichzeitigen Anwesenheit schwefelhaltiger Substanzen (Eiweisskörper), welche zur Bildung von dunklem Schwefelwismuth Veranlassung geben können. Man hat daher unter Umständen für deren vorherige Entfernung Sorge zu tragen.[1] Die Probe ist vorzüglich zur Nachweisung des Traubenzuckers im Harn geeignet.

2. Die Pikrinsäuremethode. Sie beruht auf der Umwandlung der gelben Pikrinsäure, $C_6H_3(NO_2)_3O$, in die blutrothe Pikraminsäure $C_6H_3(NO_2)_2NH_2O$. Die Pikrinsäurelösung bereitet man nach C. D. Braun[2] am besten so, dass auf 1 Thl. Säure 250 Thle. Wasser kommen. Man verfährt bei der Prüfung zweckmässig in der Weise, dass man in die mit etwas Natronlauge versetzte Traubenzuckerlösung, nachdem sie auf etwa 90° erhitzt worden ist, ein Paar Tropfen der Pikrinsäurelösung giebt und dann zum Kochen erhitzt. War die Traubenzuckerlösung nur einigermassen concentrirt, so erhält man jetzt eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit, während die Farbe in verdünnten Traubenzuckerlösungen nur roth erscheint.

3. Die Indigomethode, von E. Mulder vorgeschlagen und von Neubauer[3] verbessert, beruht auf der Reduction des Indigblaus zu Indigweiss. Die auf Zucker zu prüfende Flüssigkeit färbt man mit neutraler Indigolösung schwach blau, setzt eine Lösung von kohlensaurem Natron tropfenweise bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erhitzt einige Secunden zum Kochen. Sieht man jetzt durch die Flüssigkeit nach einer weissen Wand, so bemerkt man bald, wenn man jede Bewegung der Flüssigkeit vermeidet, dass das Blau allmählich in Violet übergeht, welches endlich einer gelben Nüance weicht. Beim Bewegen der Flüssigkeit wird durch die Berührung mit dem Sauerstoff der Luft sehr bald die violete und endlich auch die blaue Farbe wieder eintreten, die in der Ruhe meistens zum zweiten Mal in Gelb übergeht. Es lässt sich auf diese Weise noch 0,5 Milligr. Traubenzucker mit Leichtigkeit in 5 C.-C. Flüssigkeit nachweisen.

Unter den zur qualitativen Nachweisung und quantitativen Bestimmung der Dextrose geeigneten Methoden steht obenan:

4. Die Kupfermethode mit ihren zahlreichen Modificationen. Die Geschichte der Methode wurde bereits oben erwähnt. Das Verfahren erfuhr später 1844 durch A. Barreswill[4] eine wesentliche Verbesserung insofern, als derselbe durch Einführung der alkalischen Lösung des weinsauren Kupferoxyds die Herstellung einer bei Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen haltbaren Probeflüssigkeit lehrte, und auf die Anwendbarkeit des Verfahrens zu quantitativer Bestimmung aufmerksam machte, ohne indess genauere Angaben über diesen letzteren Punkt zu veröffentlichen. Diese Lücke füllte 1848 H. Fehling[5] aus. Derselbe gab ganz

[1] Vgl. Bruecke, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 15. Bd. S. 100.
[2] Braun, *ibid.* 4. Bd. S. 187, vgl. auch Boettger, *Chem. Central-Bl.* 1874 S. 825.
[3] Neubauer, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 1. Bd. S. 377.
[4] Barreswill, *Journ. de Pharmacie et de Chimie* [3] 6. Bd. S. 301.
[5] Fehling, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 72. Bd. S. 106, vgl. auch *ibid.* 106. Bd. S. 75.

bestimmte Vorschriften über die Herstellung der Probeflüssigkeit mit Hülfe von neutralem, weinsauren Kali und stellte fest, dass 1 Mol. oder 100 Gew.-Thle. Dextrose gerade 5 Mol. oder 220,5 Gew.-Thle. Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren im Stande sind. Seit dieser Untersuchung wird die mit Weinsäure bereitete alkalische Kupferlösung gewöhnlich FEHLING'sche Flüssigkeit genannt, wenngleich man später auf Vorschlag C. BOEDECKER's das neutrale weinsaure Kali durch weinsaures Kali-Natron ersetzte, weil dieser gefunden hatte, dass sowohl die käufliche Weinsäure, als auch das neutrale oder saure weinsaure Kali beim Kochen der alkalischen Kupferoxydlösung leicht Kupferoxydul abscheiden.

BOEDECKER[1] gab die folgende, noch heute gültige Vorschrift zur Herstellung der Kupferlösung: 34,639 Grm. chemisch reiner Kupfervitriol werden in etwa 200 C.-C. Wasser gelöst. Hierzu setzt man eine Lösung von 173 Grm. weinsaurem Kali-Natron in 480 C.-C. reiner Natronlauge von 1,14 spec. Gew. und zwar so, dass man die erstere Lösung zu der zweiten giesst. Die Mischung verdünnt man auf 1000 C.-C. 10 C.-C. dieser Lösung enthalten 0,34639 Grm. $CuSO_4 + 5H_2O = 0{,}11025$ Grm. CuO und entsprechen also nach dem von FEHLING festgestellten Verhältniss gerade 0,05 Grm. Traubenzucker. Die Lösung muss im Dunklen und in gefüllten Flaschen aufbewahrt werden, weil sie anderenfalls nach längerem Stehen beim Kochen für sich schon Oxydul abscheidet. Auf die Reinheit und die der Formel genau entsprechende Zusammensetzung des Kupfervitriols kommt natürlich alles an.[2] Da über diesen Punkt, namentlich mit Rücksicht auf den Krystallwassergehalt des Salzes, nicht leicht vollkommene Beruhigung zu gewinnen ist, so wird man in jedem Fall wohlthun, die fertige Lösung gegen bestimmte Gewichte chemisch reinen Traubenzuckers zu stellen. Man benutzt hierzu entweder die Präparate, deren Herstellung S. 199 angegeben ist, oder die Chlornatrium-Dextroseverbindung (S. 203).

Die Stelle der Weinsäure in der Kupferlösung können auch andere Stoffe vertreten. Von LOEWE[3] ist hierzu das Glycerin empfohlen worden. Als Vorzüge des Glycerin-Kupferoxyd-Natrons werden angegeben schnellere Herstellbarkeit und grössere Haltbarkeit im zerstreuten Tageslicht. Zur Bereitung der Flüssigkeit benutzt man entweder reinen Kupfervitriol oder ein Kupferoxydhydrat, dessen Herstellung weiter unten angegeben werden wird. Im ersteren Fall löst man 16 Grm. reinen Kupfervitriol in 64 Grm. Wasser und giebt zu der Lösung nach und nach unter Vermeidung von Erwärmung 80 C.-C. Natronlauge von 1,34 spec. Gew., darauf fügt man

---

[1] BOEDECKER, HENLE u. PFEUFER's *Zeitschrift f. rationelle Med.* 6. Bd. S. 2, 1855. Zur Herstellung einer alkalischen Kupferlösung mit Hülfe von Weinsäure sind noch zahlreiche andere Vorschriften gegeben worden, vgl. STAEDELER u. KRAUSE, *Chem.-Pharm. Central-Blatt* 1854 S. 936, SCHIFF, GRAEGER u. SCHMIDT, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 7. Bd. S. 490, LAGRANGE, *ibid.* 15. Bd. S. 111.

[2] Da der käufliche Kupfervitriol häufig mit dem isomorphen Eisenvitriol verunreinigt ist, so erhitzt man zweckmässig die Lösung des Kupfersalzes mit etwas Salpetersäure, um das Eisenoxydul in Oxydsalz überzuführen, und benutzt dann diese Lösung zur Gewinnung der Krystalle.

[3] LOEWE, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 9. Bd. S. 20 u. 224.

unter Umschütteln reines Glycerin hinzu, bis vollständige Lösung erfolgt ist, welchen Moment man leicht an der Klarheit der tieflasurblauen Flüssigkeit erkennt. Eine Probe der Lösung darf sich beim Verdünnen mit wenigstens $^2/_3$ ihres Volumens destillirten Wassers nicht trüben, sie darf ferner bei längerem Erhitzen unter Vermeidung des Zutrittes von Kohlensäure nicht die schwächste Ausscheidung geben. In letzterem Fall fehlt es ihr, bei Anwendung reiner Chemicalien, an überschüssiger Lauge oder Glycerin, da ein Zusatz von dem einen oder dem anderen die Erscheinung aufhebt. Das Glycerin muss selbstverständlich frei von Rohrzucker, Dextrin und dergleichen sein.

Bei Anwendung von Kupferoxydhydrat vermischt man 6 Grm. desselben mit 6—8 Grm. Glycerin und 50 C.-C. Wasser und fügt 40 C.-C. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. hinzu, worauf beim Umschütteln Lösung erfolgt, und verdünnt bis auf 450 C.-C. — Die Bereitung des hierzu nöthigen, leicht löslichen Kupferoxydhydrats geschieht in der Art, dass man reinen Kupfervitriol in Aetzammoniak löst und zu dieser Flüssigkeit nach und nach Natronlauge giebt, bis dieselbe eben anfängt sich stark zu trüben unter Ausscheidung des lichtblauen Hydrats. Dasselbe lässt sich wegen seiner dichten Beschaffenheit sehr leicht und vollständig auswaschen und über Schwefelsäure trocknen. Man erhält es stets von constanter Zusammensetzung, CuH_2O_2.

Die qualitative Nachweisung des Traubenzuckers mit einer der genannten Flüssigkeiten ist bekanntlich eine sehr leichte Operation, sobald andere Stoffe in der zu untersuchenden Flüssigkeit fehlen, welche gleichfalls unter Umständen die Oxydulabscheidung bewirken können (vgl. Dextrin und Rohrzucker). Nach R. L. Maly[1] ist 1, nach Neubauer[2] 0,2 Milligr. Zucker, in 5 C.-C. Wasser gelöst, die geringste noch sicher erkennbare Menge, d. h. die Empfindlichkeitsgrenze ist $^1/_{5000}$—$^1/_{25000}$. Nach C. Trommer lässt sich sogar noch 1 Milliontel Zucker wahrnehmen, durch den deutlichen Stich ins Rothe, welchen die Flüssigkeit bei Anstellung der Reaction in gewissen Stellungen gegen das Licht noch annimmt.

Die Ausführung der quantitativen Zuckerbestimmung geschieht entweder volumetrisch oder gewichtsanalytisch, indem man das ausgeschiedene Kupferoxydul wägt. Bei dem Titriren darf die Zuckerlösung nicht zu concentrirt sein, sie muss etwa 0,5 p. C. Zucker enthalten. Von der Kupferlösung bringt man 10 C.-C. in eine Schale, verdünnt mit 40 C.-C. Wasser, erhitzt bis nahe zum Sieden und lässt die Traubenzuckerlösung aus der Bürette zufliessen, bis alles Kupferoxyd reducirt ist. Das Erkennen dieses Punktes ist nicht ganz leicht und erfordert ein geübtes Auge. Sein Herannahen wird erkannt an der veränderten Farbe des Niederschlags und der Flüssigkeit. Anfangs erscheint der erstere in der noch blau gefärbten Flüssigkeit violet, diese Farbe wird immer reiner roth, je mehr Kupfer ausgefällt, je farbloser also die Flüssigkeit wird. Gleichzeitig setzt sich der Niederschlag, je mehr die Ausfällung fortschreitet, immer besser

[1] Maly, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 10. Bd. S. 383.
[2] Neubauer, *ibid.* 1. Bd. S. 378.

ab, die Lösung wird klarer. Sobald die letzte Spur der bläulichen Färbung in der Flüssigkeit verschwunden zu sein scheint, verschafft man sich weitere Sicherheit, indem man mehrere Proben der noch heissen Flüssigkeit filtrirt und nach dem Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure mit Ferrocyankalium oder Schwefelwasserstoff die vollständige Ausfällung des Kupfers, und mit Hülfe von einigen Tropfen Kupferlösung, die man einer anderen Probe zusetzt, die Abwesenheit überschüssigen Zuckers controllirt. Bei letzterer Probe darf ein rother Schimmer in der Flüssigkeit wahrnehmbar werden, ohne dass der Versuch verworfen werden muss, weil dieser nur auf unwägbare Spuren überschüssigen Zuckers schliessen lässt.

Operirt man gewichtsanalytisch, was bei stark gefärbten Flüssigkeiten vorzuziehen, so wendet man natürlich weniger Traubenzuckerlösung an, als zur vollständigen Ausfällung des Kupferoxyds nothwendig ist, und filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul ab. Sehr geeignet für die gewichtsanalytische Bestimmung ist nach Loewe die oben angegebene, aus Glycerin und Kupferoxydhydrat bereitete Kupferlösung, in Folge ihres geringeren Gehaltes an feuerbeständigen Salzen. Es ist bei dieser Bestimmung theils die Oxydirbarkeit des Kupferoxyduls bei längerem Stehen zu Oxyd zu beachten, wodurch also ein Theil des gefällten Oxyduls wieder in der überstehenden Flüssigkeit löslich werden kann, und die Bestimmung zu niedrig ausfällt, theils die Aufnahme von Salzen, namentlich von Kupferoxyd durch die Papiersubstanz des Filters zu fürchten, wodurch die Bestimmung zu hoch ausfällt. Nach Loewe verfährt man daher bei Anwendung seiner Glycerinlösung in der Weise, dass man die nach der Reduction über dem ausgeschiedenen Oxydul stehende blaue alkalische Flüssigkeit nicht auf das Filter giebt, sondern erst decantirt, das Kupferoxydul mit einer 60° heissen verdünnten Lösung von Natron und Glycerin aufrührt, nach dem vollständigen Absitzen wieder abgiesst und dies 2 bis 3 Mal wiederholt. Dann wäscht man das Filter mit einer ganz verdünnten Lösung von Natron und Glycerin aus, sammelt zuletzt das Oxydul auf demselben, wäscht dasselbe erst mit kaltem, dann mit Wasser von 60°, verdrängt darauf die Feuchtigkeit durch Weingeist und trocknet bei 100°.

Man kann das Kupferoxydul entweder als solches auf die Wage bringen, nachdem es auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt ist, oder das Filter verbrennen und das Oxydul durch vorsichtiges Abdampfen mit wenig Salpetersäure und Glühen in Oxyd verwandeln, um es in dieser Form zu wägen. In ersterem Fall können Fehler daraus entstehen, dass durch das Hindurchfiltriren der heissen alkalischen Lösung die Substanz des Filters einen kleinen Verlust erleidet. L. Brunner[1] hat wenigstens mitgetheilt, dass in einem Fall, wo die Menge des abgeschiedenen Oxyduls eine sehr geringe, aber doch auf dem Filter deutlich wahrnehmbare war, nicht nur keine Zunahme des bei 100° getrockneten Filters, sondern sogar eine Abnahme beobachtet werden konnte, während nach dem Oxydiren einige Milligramm Oxyd gefunden

[1] Brunner, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 11. Bd. S. 32.

wurden. Ein directer Versuch mit einem leeren Filter von bekanntem Gewicht, das ganz entsprechend mit FEHLING'scher Lösung behandelt und dann ausgewaschen wurde, ergab die einfache Erklärung dieser Erscheinung, das Filter hatte bei dieser Operation um 2,8 p. C. abgenommen. — Die Verwandlung des Oxyduls in Oxyd durch Salpetersäure erfordert weniger Zeit, als die Wägung als Oxydul, und lässt sich bei vorsichtigem Verfahren ohne Verlust ausführen.

Um das Wägen des Kupferoxyds beziehentlich Oxyduls zu umgehen, sind wiederum eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden, die entweder darauf beruhen, dass man das abfiltrirte und wieder in Säure gelöste Oxydul auf reducirbare Substanz einwirken lässt, und dann die Grösse der Reduction misst, woraus die Menge des reducirenden Körpers (Oxyduls) folgt, oder darauf, dass man das nach dem Ausfällen des Oxyduls noch im Filtrat befindliche Oxyd titrirt und aus der Grösse der Differenz zwischen dieser Menge und der bekannten ursprünglichen des Oxyds die Menge des ausgeschiedenen Oxyduls findet. Auf dem ersten Princip beruht die Methode von H. SCHWARZ[1], nach welcher das durch den Traubenzucker ausgeschiedene Oxydul mit Eisenoxydsalzen zusammengebracht, und dann das durch die Einwirkung des ersteren entstehende Eisenoxydul mit Hülfe von Chamaeleonlösung gemessen wird, oder die Methode von M. F. JEAN[2], nach welcher man das in ammoniakalische Lösung gebrachte Kupferoxydul auf ammoniakalische Silberlösung einwirken lässt und das dabei reducirte metallische Silber schliesslich wägt. Nach dem letzteren Princip verfährt F. WEIL[3], welcher die Menge des im Filtrat nach der Ausfällung des Kupferoxyduls noch gelöst bleibenden Oxyds mit Hülfe von Zinnchlorür titrirt. Alle diese Methoden kommen in Betracht, wo es sich um schnelle Erledigung einer grossen Reihe von Zuckerbestimmungen handelt, also mehr bei technischen Untersuchungen. Bei wissenschaftlichen Arbeiten wird selten eine derartige Häufung von Bestimmungen vorkommen, dass sich die Einrichtung eines besonderen Titrirverfahrens verlohnte.

5. Die Ferridcyankaliummethode. Dieses von J. G. GENTELE[4] vorgeschlagene und von C. STAHLSCHMIDT[5] neuerdings modificirte Verfahren gründet sich auf die Reduction des Ferridcyankaliums in alkalischer Lösung durch Traubenzucker bei 60 — 80°. Eine alkalische Lösung des rothen Blutlaugensalzes besitzt eine intensiv grüngelbe Färbung, lässt man von derselben zu einer Zuckerlösung hinzufliessen, so bleibt die Flüssigkeit so lange farblos, als noch Traubenzucker vorhanden; sobald dieser vollständig oxydirt ist, ruft ein geringer Ueberschuss eine bleibende grüngelbe Färbung in der ganzen Flüssigkeit hervor, womit der Endpunkt erreicht ist. Hat man den Wirkungswerth der Ferridcyankaliumlösung vorher gegen Traubenzucker festgestellt, so kann man aus der verbrauchten

---

[1] SCHWARZ, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 84. Bd. S. 84, vgl. auch MOHR, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 12. Bd. S. 296.

[2] JEAN, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 12. Bd. S. 111.

[3] WEIL, *ibid.* 11. Bd. S. 284.

[4] GENTELE, DINGLER's *Polytechn. Journ.* 152. Bd. S. 68.

[5] STAHLSCHMIDT, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 1. Bd. S. 141.

Menge der Lösung die Menge des in der untersuchten Flüssigkeit vorhandenen Traubenzuckers bestimmen. Diese Methode steht indess nach den bisherigen Erfahrungen[1] der FEHLING'schen an Empfindlichkeit und Anwendbarkeit nach.

6. Die Quecksilbermethoden. Eine alkalische Quecksilberlösung wird beim Erhitzen mit Dextrose zu metallischem Quecksilber reducirt. Ein auf diese Reaction basirtes Verfahren ist von K. KNAPP[2] ausgearbeitet worden. Zur Herstellung der Titerflüssigkeit löst man 10 Grm. reines trockenes Cyanquecksilber in Wasser auf, setzt 100 C.-C. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. zu und verdünnt auf 1000 C.-C. 40 C.-C. dieser Flüssigkeit = 400 Milligrm. Cyanquecksilber werden, wie empirisch festgestellt wurde, gerade durch 100 Milligrm. wasserfreien Traubenzucker reducirt. Die Ausführung des Versuchs geschieht in der Weise, dass man 40 C.-C. der Quecksilberlösung in einer Porcellanschale zum Sieden bringt und die etwa halbprocentige Zuckerlösung zufliessen lässt, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. In der verbrauchten Zuckerlösung hat man dann 100 Milligrm. Dextrose. Bei Zusatz der Zuckerlösung zu der heissen Quecksilberlösung wird die Mischung sofort trübe, klärt sich aber am Ende der Operation und wird etwas gelblich. Um genau den Punkt zu finden, wo alles Quecksilber ausgefällt ist, bringt man nach KNAPP einen herausgenommenen Tropfen der Flüssigkeit auf feinstes, schwedisches Filtrirpapier und hält dann mit einem Glasstabe einen Schwefelammoniumtropfen etwa $^1/_2$ Minute lang dicht über den Flecken. Zu Anfang wird der Tropfen braun, aber gegen das Ende bildet sich nur an seinem Rande ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur erkannt werden kann, wenn man den transparenten Flecken gegen ein helles Fenster betrachtet. Sobald der letztere im frischen Zustand durch Schwefelammoniumdampf völlig ungeändert bleibt, ist das Ende erreicht. Beim Eintrocknen zeigt sich zwar immer noch ein dunkler Ring von Schwefelquecksilber, der von einer geringen Spur noch gelösten Quecksilbers herrührt, die indess vernachlässigt werden kann. Statt dieser Probe kann man auch von der heissen Flüssigkeit geringe Mengen filtriren, das Filtrat mit Essigsäure ansäuern und mit Schwefelwasserstoffwasser auf die Anwesenheit von Quecksilber reagiren. Diese Methode giebt nach den Erfahrungen von KNAPP, sowie nach E. LENSSEN[3] und W. PILLITZ[4] mit der FEHLING'schen Methode völlig übereinstimmende Resultate.

Statt des Schwefelammoniums oder Schwefelwasserstoffs zur Erkennung der Endreaction bei diesem Verfahren wende ich eine alkalische Zinnoxydullösung an, welche man sich durch Uebersättigung einer Lösung des käuflichen Zinnsalzes mit Alkali bereitet. Eine solche Lösung fällt Quecksilber augenblicklich und erzeugt auch noch in sehr verdünnten Lösungen dieses Metalls eine deutliche, braune Trübung. Man bringt

---

[1] Vgl. STAMMER, DINGLER's *Polytechn. Journal* 158. Bd. S. 40 u. LENSSEN, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 9. Bd. S. 453.

[2] KNAPP, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 9. Bd. S. 395.

[3] LENSSEN, *loc. cit.*

[4] PILLITZ, *ibid.* 10. Bd. S. 456.

einige Tropfen der Zinnoxydullösung in kleine Porcellanschälchen (am zweckmässigsten benutzt man dazu eine mit Farbennäpfchen versehene Malerpalette von Steingut) und setzt hierzu von Zeit zu Zeit einige Tropfen der Quecksilberlösung, die man mittels einer Pipette aus der Schale herausnimmt. Anfangs entsteht ein starker, schwarzer Niederschlag, der um so geringer wird, je mehr die Fällung des Quecksilbers durch den Traubenzucker fortschreitet; sobald auch die Bräunung beim Vermischen beider Flüssigkeiten verschwunden ist, ist alles Quecksilber ausgefällt, der Versuch also beendigt. Man kann mit Leichtigkeit auf diese Weise noch den Erfolg von $^1/_{10}$ C.-C. der Zuckerlösung beobachten.

Mit Hülfe dieser Endreaction hat P. Brumme[1] die Knapp'sche Methode einer erneuten Prüfung unterworfen, hierbei jedoch keine günstigen Resultate erhalten. Es wurde hierbei so operirt, dass jede Bestimmung in drei Versuchen zu Ende gebracht wurde. Man liess die Zuckerlösung zu 40 C.-C. der Quecksilberlösung zunächst in Mengen von je 5 C.-C. zufliessen, bis das Zinnoxydul kein Quecksilber in der herausgenommenen Probe mehr anzeigte, dann in Mengen von 1 C.-C., und setzte endlich, nachdem somit die Endreaction in immer engere Grenzen eingeschlossen worden, die Zuckerlösungen in $^1/_{10}$ C.-C. zu. Hierbei stellten sich indess Unregelmässigkeiten heraus. War beispielsweise bei dem einen Versuch nach allmählichem Zusatz von 20 C.-C. der Zuckerlösung noch Quecksilber nachweisbar, bei Zusatz von 25 C.-C. nicht mehr, und liess man dann bei dem zweiten Versuch sofort 20 C.-C. Zuckerlösung zufliessen, um von diesem Punkt aus durch Zusätze von ganzen C.-C. weiterzugehen und die Endreaction in die Grenzen eines C.-C. einzuschliessen, so war, wie die Probe ergab, schon bei 20 C.-C. die Grenze überschritten und alles Quecksilber ausgefällt. Dieselbe Zuckermenge also, die in Portionen von je 5 C.-C. der Quecksilberlösung allmählich zugesetzt, diese noch nicht vollständig reducirt hatte, war, sofort und auf einmal zugesetzt, im Stande gewesen, diese Reduction vollkommen zu bewirken. Eine ganze Reihe von anderen Versuchen gab das gleiche Resultat. Es kann dies nur auf einer ungleichmässigen Zersetzung der Quecksilberlösung beruhen, je nachdem mehr oder weniger Zucker mit ihr in Berührung ist, und je nachdem etwas kürzer oder länger erhitzt wird, und die ganze Methode ist somit wenigstens nicht zuverlässig, wenn sie auch unter Umständen, nämlich bei ganz gleichmässiger Ausführung in Bezug auf Art und Dauer des Erhitzens, gute Resultate liefern mag.

In einem anderen Quecksilbersalz habe ich indess ein Mittel gefunden, welches allen Ansprüchen genügt. Es ist dies das Jodquecksilber in alkalischer Lösung. Man bereitet sich eine solche in folgender Weise: 18 Grm. reines und trockenes Jodquecksilber werden mit Hülfe von 25 Grm. Jodkalium in Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 80 Grm. Aetzkali in Wasser gelöst und verdünnt das Ganze auf 1000 C.-C. Der Wirkungswerth der nach dieser Vorschrift bereiteten Lösung wurde gegen reinen, wasserfreien Traubenzucker festgestellt. Es wurde gefunden:

[1] Noch nicht publicirte Untersuchungen.

40 C.-C. der Quecksilberlösung = 0,72 Grm. Jodquecksilber entsprechen Grammen Traubenzucker

I	II	III	IV	V	VI	Mittel
0,1505	0,1503	0,1495	0,1506	0,1500	0,1498	0,1501

in den Moleculargewichten ausgedrückt, verhalten sich diese Zahlen wie 2. 454 : 189 oder abgerundet wie $2HgJ_2 : C_6H_{12}O_6$. Bei der Ausführung der Bestimmung verfährt man ganz wie oben angegeben, indem man bei Zuckerlösungen ganz unbekannten Gehalts erst von 5 zu 5, dann von 1 zu 1, endlich von 0,1 zu 0,1 fortschreitet, und die vollendete Ausfällung des Quecksilbers mittels Zinnoxydul findet.

Da das Jodquecksilber sich leicht rein darstellen und als schwer löslicher Körper leicht auswaschen lässt, so bietet diese Lösung den Vorzug der leichten Herstellbarkeit, und, da sie keine organischen Substanzen enthält, auch den Vorzug der vollkommenen Haltbarkeit. Die Endreaction ist überdies so scharf, dass sie selbst in ungeübten Händen genügende Resultate giebt. (Vgl. Invertzucker.)

7. Die mikrochemische Nachweisung des Traubenzuckers und reducirender Zucker überhaupt geschieht stets mit Hülfe der Kupferreaction. Nach der von SACHS[1] angegebenen Vorschrift verfährt man dabei in der Weise, dass man nicht zu dünne Schnitte, welche wenigstens 1—2 Schichten unverletzter Zellen enthalten, einige Minuten in concentrirte Kupfervitriollösung legt, dann dieselben mehrmals in einer grösseren Menge reinem Wasser abschwenkt, um die oberflächlich anhaftende Kupferlösung zu entfernen, und sie dann in heisse, starke Kalilauge bringt. Bei Gegenwart eines reducirenden Zuckers entsteht fast augenblicklich, zuweilen erst nach einigen Secunden, eine prächtig rothe, opake Färbung, die sich bald dem Ziegelrothen, bald dem rein Gelben mehr nähert. Diese Färbung rührt von dem in den Zellen entstandenen Niederschlag von Kupferoxydul her, welches unter starker Vergrösserung in Gestalt kleiner rundlicher Körnchen in den Zellen erscheint. Statt dieses Verfahrens kann man auch direct FEHLING'sche Lösung anwenden. Der Schnitt wird auf dem Objectträger mit destillirtem Wasser ausgewaschen, um den Saft der durchschnittenen Zellen zu entfernen. Nach Zusatz eines Tropfens FEHLING'scher Lösung wird das Deckglas aufgelegt und über der Flamme langsam erwärmt, ohne ins Kochen kommen zu lassen, weil sonst der Niederschlag über das ganze Präparat verbreitet wird. Dieses Verfahren hat vor dem ersteren den Vorzug, dass hier auf keinem Fall Kupferoxyd abgeschieden wird, das zu Verwechselung mit dem Oxydul Veranlassung geben kann, andererseits aber wieder den Nachtheil, dass Unsicherheiten entstehen können, weil, wie früher erwähnt, ältere FEHLING'sche Lösung schon für sich leicht Kupferoxydul abscheidet.

[1] SACHS, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 3. Bd. S. 186.

DIE LAEVULOSE.

§ 37.

Die Laevulose wurde 1847 zuerst von DUBRUNFAUT[1] in reinem Zustand untersucht, obwohl eine ihrer charakteristischen Eigenschaften, die Drehung der Ebene des polarisirten Lichts nach links, bereits lange Zeit vorher beobachtet worden war. Man wusste, dass Rohrzucker, welcher an sich rechtsdrehend ist, nach seiner durch Säuren erfolgten Inversion linksdrehend wird. Diese Erscheinung blieb indess unbeachtet und unerklärt, bis DUBRUNFAUT die Erklärung durch Nachweis der linksdrehenden Laevulose neben der Dextrose in dem Inversionsproduct gab. Fast gleichzeitig wurde eine andere Entstehungsweise der Laevulose entdeckt. BOUCHARDAT[2] fand, dass unter dem Einfluss von Säuren die Drehung des linksdrehenden Inulins in demselben Sinn noch stärker werde, und dass dabei eine Zuckerart entstehe, deren Drehungsvermögen dreimal so stark sei, als das des umgewandelten Rohrzuckers. DUBRUNFAUT hat später nachgewiesen, dass der linksdrehende Zucker aus Inulin identisch ist mit dem linksdrehenden Zucker aus Invertzucker.

Die Laevulose ist jedenfalls in dem Pflanzenreich weit verbreitet. Bei dem Mangel einer speciellen mikrochemischen Methode für dieselbe ist der Nachweis ihrer Gegenwart ebenfalls, wie bei Dextrose, nur dann möglich, wenn grössere Mengen die Anstellung mikrochemischer und physikalischer Proben gestatten. Wie bereits S. 194 bemerkt, kommt die Laevulose in allen besser untersuchten Fällen gemeinsam mit Dextrose, häufig auch mit Rohrzucker zusammen vor, und zwar, so viel man bis jetzt weiss, mit der Dextrose immer in demselben Verhältniss, wie im Invertzucker, gemischt. Ueber diese Verhältnisse hat H. BUIGNET[3] mit den in der folgenden Tabelle genannten Früchten eine sehr sorgfältige Untersuchung angestellt. Es wurde hierbei in dem wässrigen Auszug derselben der durch FEHLING'sche Flüssigkeit ohne Weiteres und der durch dieses Reagens erst nach dem Kochen mit Säuren oxydirbare Zucker bestimmt, endlich auch das Drehungsvermögen der Flüssigkeit festgestellt. Dieses Verfahren ist zwar nicht ganz fehlerfrei, weil eine genaue Bestimmung des direct reducirenden Zuckers neben Rohrzucker überhaupt nicht möglich ist, und weil ausserdem in den wässrigen Auszug, wenigstens von vielen der untersuchten Früchte, Stoffe mit übergehen, die zwar polarisiren, aber nicht Zucker sind; trotzdem scheinen aber diese unvermeidlichen Fehlerquellen das Resultat im Ganzen und Grossen nicht allzustark zu beeinflussen. Es lässt sich dies aus den Resultaten der optischen Analyse entnehmen. Berechnet man nämlich, wie dies BUIGNET gethan, den direct reducirenden Zucker als Invertzucker, den erst nach Inversion reducirenden als Rohrzucker, so lässt sich aus dem bekannten molecularen

---

[1] DUBRUNFAUT, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 21. Bd. S. 169.
[2] BOUCHARDAT, *Compt. rend.* 25. Bd. S. 274.
[3] BUIGNET, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 61. Bd. S. 233.

Drehungsvermögen beider Zuckerarten berechnen, wie gross und nach welcher Seite das Drehungsvermögen des Gemisches sein muss, und diese, also im Grunde mit Hülfe des FEHLING'schen Verfahrens sich berechnenden Ablenkungen stimmen mit den direct abgelesenen sehr gut überein. Hierin liegt auch gleichzeitig der Beweis, dass man es bei den von BUIGNET ausgeführten Bestimmungen wirklich mit sog. Invertzucker und Rohrzucker zu thun hat, abgesehen übrigens davon, dass BUIGNET aus vielen der von ihm untersuchten Früchte die Zuckerarten für sich isolirt und untersucht hat. Ausgenommen von der allgemeinen Regel, dass der Zucker in Fruchtsäften aus Rohrzucker und Invertzucker, oder diesem allein besteht, sind nach BUIGNET nur gewisse Aepfel und Birnen. Berechnet man, unter der Voraussetzung, es mit Invertzucker und Rohrzucker zu thun zu haben, durch Bestimmung des in einem gewissen Volumen vorhandenen direct und nicht direct reducirenden Zuckers das Rotationsvermögen desselben Volumens, so zeigt sich eine bedeutende Differenz zwischen dieser Zahl und der direct beobachteten. Die letzere liegt bedeutend weiter nach links, als die erstere.

Es hiesse dies soviel, als dass neben Rohrzucker und Invertzucker noch ein bedeutender Ueberschuss der stark nach links drehenden Laevulose vorhanden wäre. Der directe Versuch hat diese Vermuthung indess vor der Hand nicht bestätigt. Aus einer Aepfelsorte (*Reinette d'Angleterre*) isolirte BUIGNET nach vielfacher Reinigung schliesslich ein Zuckergemisch, welches sich gegen FEHLING'sche Lösung und im Polarisationsapparat vollständig wie ein Gemisch von Invertzucker und Rohrzucker (der auch in krystallinischer Form erhalten wurde) verhielt, trotzdem dass der ursprüngliche Saft nach dem Ergebniss der optischen Analyse einen bedeutenden Ueberschuss von Laevulose hätte erwarten lassen. BUIGNET lässt daher die Ursache dieser Anomalie dahingestellt. Die Resultate seiner Analysen finden sich in der folgenden Tabelle. Sie giebt an, wie viel Zucker in 100 Grm. der genannten Früchte enthalten ist. Die vierte Colonne enthält ausserdem den Säuregehalt derselben, ebenfalls auf 100 Grm. Frucht bezogen.

	Invertzucker.	Rohrzucker.	Gesammtzucker.	Säure.
Im Gewächshaus gezogene Trauben	17,26	0	17,26	0,345
Conservirte Trauben	16,50	0	16,50	0,403
Graue conservirte Reinetten	12,63	3,20	15,83	0,403
Feigen	11,55	0	11,55	0,057
Englische Kirschen	10,00	0	10,00	0,661
Frische Trauben aus Fontainebleau	9,42	0	9,42	0,558
Frische graue Reinetten	8,72	5,28	14,00	1,148
Conservirte Birnen von St. Germain	8,42	0,36	8,78	0,115
Herzkirschen	8,25	0	8,25	0,608
Frische Birnen (*Madeleine*)	7,16	0,68	7,84	0,287
Weisse Johannisbeeren	6,40	0	6,40	1,574
Erdbeeren (*Princesse royale*)	5,86	0	5,86	0,750

Conservirte Calville-Aepfel	5,82	0,43	6,25	0,253
Reinetten (*Reinette d'Angleterre*)	5,45	2,19	7,64	0,633
Frische Himbeeren	5,22	2,01	7,23	1,380
Erdbeeren (*Collina d'Ehrhard*)	4,98	6,33	11,31	0,550
Orangen	4,36	4,22	8,58	0,448
Reineclauden	4,33	1,23	5,56	1,208
Mirabellen	3,43	5,24	8,67	1,288
Aprikosen	2,74	6,04	8,78	1,864
Ananas	1,98	11,33	13,31	0,547
Unreife Trauben	1,60	0	1,60	2,485
Pfirsiche	1,07	0,92	1,99	0,783
Citronen	1,06	0,41	1,47	4,706

Es ist klar, dass in allen Fällen, wo man, wie in der Mehrzahl der vorliegenden, die Laevulose mit der Dextrose in dem Verhältniss des Invertzuckers gemischt vorfindet, Rohrzucker als Muttersubstanz derselben anzusehen ist. Laevulose für sich allein ist noch nicht beobachtet, doch dürfte sie in den inulinhaltigen Geweben wohl zeitweilig auftreten. Vergleicht man ferner die in der Tabelle mitgetheilten Zahlen über den Zuckergehalt mit dem Säuregehalt, so muss man den Schluss ziehen, dass die Inversion des Rohrzuckers innerhalb der Zelle unabhängig ist von dem Säuregehalt. Die Citrone, die sauerste Frucht von allen, enthält nahezu 28 p. C. ihres Gesammtzuckergehaltes als Rohrzucker, während die Traube, trotz ihres im Verhältniss zum Zucker geringfügigen Säuregehaltes, nur Invertzucker enthält. Die Birnen von St. Germain mit 8,78 p. C. Gesammtzucker enthalten trotz ihres geringen Säuregehaltes ziemlich 96 p. C. des Zuckers als Invertzucker, während bei der Aprikose, die denselben Zuckergehalt, aber einen 18mal stärkeren Säuregehalt zeigt, nur 31 p. C. des Gesammtzuckers als Invertzucker vorhanden ist. Buignet ist daher geneigt, die Inversion des Rohrzuckers in den Früchten von der Anwesenheit eines stickstoffhaltigen, in Alkohol unlöslichen Ferments abhängig zu machen. Als Beweis hierfür und gegen die Wirkung der Säuren führt er folgenden Versuch an: 200 C.-C. klar filtrirter Pfirsichsaft wurde in zwei gleiche Hälften getheilt, die eine Hälfte wurde mit Alkohol gefällt, die andere mit dem gleichen Volumen Kalkmilch versetzt und beide nach einiger Zeit filtrirt. In der einen Flüssigkeit war also durch Neutralisation die Säure, in der anderen durch Fällung das Ferment unwirksam gemacht worden. Als beide, nachdem sie 24 Stunden der Ruhe überlassen worden waren, untersucht wurden, fanden sich in der mit Alkohol gefällten Hälfte beide Zucker mit denselben absoluten und relativen Werthen wieder, in der mit Kalk neutralisirten Hälfte fand sich nur noch Invertzucker.

Zur Darstellung der Laevulose geht man zweckmässig von dem Invertzucker aus, auf dessen Darstellung aus Rohrzucker bei diesem zurückgekommen werden wird. Je nach der Säure, die man zur Inversion angewandt, muss natürlich anders verfahren werden. Hat man Salzsäure in der Flüssigkeit, so kann man dieselbe mit Hülfe von Silberoxyd und

lieses wieder durch Schwefelwasserstoff entfernen. Ist Schwefelsäure zur Inversion angewandt, so sättigt man mit kohlensaurem Baryt ab. Die eingedampften säurefreien Filtrate geben dann einen schwach gefärbten Rückstand von Invertzucker, aus welchem nach einiger Zeit sich Krystalle von Traubenzucker ausscheiden. Es geschieht dies aber, wie SCHEIBLER[1] beobachtete, nur unter Mitwirkung des Lichts, nicht im Dunklen, und zwar um so rascher, je intensiver das Licht ist. Eine vollständige Trennung der Dextrose von Laevulose im Wege der Krystallisation ist indess unmöglich. DUBRUNFAUT hat hierzu das Verhalten gegen Kalk benutzt, mit welchem die Laevulose eine krystallinische und schwerlösliche, die Dextrose eine leichtlösliche Verbindung bildet. Das genauere Verfahren, wie es DUBRUNFAUT[2] neuerdings gegeben, ist das folgende: Man bringt zu 100 C.-C. eines Syrups, welcher 10 Grm. Invertzucker enthält, bei möglichst niedriger Temperatur 6 Grm. zu unfühlbarem Pulver gelöschten Kalk, wobei man häufig umschüttelt. Es entsteht zuerst eine milchige Emulsion unter leichter Temperaturerhöhung, die man durch Eintauchen in Eiswasser unterdrückt; das Umschütteln begünstigt die Auflösung des Kalkes, und es erfolgt nun die charakteristischste Reaction des ganzen Versuchs. Die milchige Flüssigkeit verwandelt sich in eine krystallinische Masse von einer Consistenz, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas herausläuft. Man bringt nun das krystallinische Magma zwischen dichte Leinwand und presst, wobei eine beinah klare Flüssigkeit durch das Gewebe hindurchgeht, und eine feste Masse in demselben zurückbleibt. Letztere ist Laevulose-Kalk, erstere enthält die Dextrose. Man entfernt aus beiden Producten durch Oxalsäure, Schwefelsäure oder Kohlensäure den Kalk und erhält dann beide Zucker in hinreichender Reinheit, um alle ihre Eigenschaften constatiren zu können. — Zur Darstellung der Laevulose aus Inulin erhitzt man das letztere mit verdünnten Säuren (vgl. S. 130).

Die Laevulose ist ein farbloser, nicht krystallisirbarer Syrup, der eben so süss wie Rohrzucker schmeckt. Ihre Lösung lenkt die Ebene des polarisirten Lichts nach links ab. Die Grösse dieser Ablenkung ist indess mit der Temperatur veränderlich. Das moleculare Drehungsvermögen ist für den gelben Strahl

Differenz 38°	bei 14° — 106°	Differenz 26,5°	
„ 38°	„ 52° — 79,5°	„ 26,5°	
	„ 90° — 53°		

Gleichen Temperaturintervallen entsprechen also gleiche Abnahmen des Drehungsvermögens.

Von den Verbindungen der Laevulose sind nur zwei mit Kalk bekannt. Die eine derselben ist leicht löslich, an der Luft sich zersetzend, wobei ähnliche Producte zu entstehen scheinen, wie aus der alkalischen Dextroselösung, die zweite ist die schon genannte krystallinische Verbin-

[1] SCHEIBLER, DINGLER's *Polytechn. Journal* 169. Bd. S. 379.
[2] DUBRUNFAUT, *Compt. rend.* 69. Bd. S. 1366.

dung, deren Formel $C_6H_{12}O_6 3CaO$ ist. Die Krystalle sind doppelbrechend und in kaltem Wasser schwer löslich. 1 Thl. verlangt über 300 Thle. Wasser zur Lösung. In Wasser von 40—50°, noch schneller in solchem von 100°, sind sie unter Zersetzung löslich.[1]

Die Zersetzungen der Laevulose sind ebenfalls wenig untersucht. Beim Kochen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die von GROTE und TOLLENS[2] entdeckte Laevulinsäure, eine bei 11° schmelzende, bei 250—260 fast unzersetzt destillirende, optisch indifferente Substanz von der Formel $C_5H_8O_3$, neben Ameisensäure und Huminsubstanz. Alkalischer Kupferlösung gegenüber verhält sich die Laevulose ganz wie Dextrose, auch in quantitativer Beziehung, sie reducirt das Oxyd in demselben Verhältniss wie die letztere, dagegen reducirt sie das im vorigen § angegebene Jodkalium-Jodquecksilber in einem anderen Verhältniss als Dextrose, wie man aus dem Verhalten dieses Reagens gegen Invertzucker (vgl. § 38) schliessen muss. Auch anderen oxydirend wirkenden Substanzen gegenüber treten Unterschiede hervor. Bei Behandlung mit Chlor und Silberoxyd entsteht nach HLASIWETZ und HABERMANN[3] aus Laevulose keine Glykonsäure oder dieser verwandte Säure, sondern Glycolsäure.

Erhitzt man Laevulose schnell auf 170°, so verliert sie Wasser und geht über in eine Substanz von der Formel $C_6H_{10}O_5$, die man, dem Glucosan analog, Laevulosan genannt hat, eine amorphe, in Wasser lösliche Masse, die allerdings in reinem Zustand noch nicht erhalten worden ist. Dieselbe Substanz soll auch entstehen, wenn Rohrzucker schnell auf 160° erhitzt wird, wobei dieser nach $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$, also ohne Gewichtsverlust, in Dextrose und Laevulosan übergeht, oder wenn man Synanthrose auf 140—150° erhitzt, in diesem Fall ebenfalls neben Dextrose. Nach GÉLIS[4] ist das Laevulosan rechtsdrehend, das Rotationsvermögen ist indess nur schwach, ungefähr + 15°. Durch Behandlung mit Säuren wird es in kurzer Zeit, durch Kochen mit Wasser nach etwas längerer Dauer deutlich linksdrehend, so dass also die Rückbildung von Laevulose anzunehmen ist.

DER INVERTZUCKER.

§ 38.

Der sog. Invertzucker, das Gemenge von Dextrose und Laevulose nach gleichen Molecülen, besitzt wegen der Veränderlichkeit des Rotationsvermögens der letzteren natürlich gleichfalls kein constantes, sondern ein mit der Temperatur veränderliches Drehungsvermögen. Bestände der Invertzucker aus genau gleichen Theilen Dextrose und Laevulose, so

---

[1] Vgl. DUBRUNFAUT, *Compt. rend.* 69. Bd. S. 1366.
[2] GROTE u. TOLLENS, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 1379.
[3] HLASIWETZ u. HABERMANN, *ibid.* 3. Bd. S. 486.
[4] GÉLIS, *Compt. rend.* 48. Bd. S. 1062, 51. Bd. S. 331. Das Laevulosan wurde anfangs von GÉLIS Saccharid genannt.

müsste er das Drehungsvermögen $\frac{53,1}{2} - \frac{106}{2} = -26,55^0$ bei 14^0 haben. DUBRUNFAUT[1] fand in der That — 26,652 für den gelben Strahl. Da das Rotationsvermögen des Rohrzuckers gleich 73,8° ist, und da 26,652 = 73,8 . 0,36 ist, so kann man die Zahl 0,36 benutzen, um zu berechnen, wie viel Grade nach links eine invertirte Rohrzuckerlösung, bei 14° beobachtet. ablenken muss. Eine Rohrzuckerlösung habe z. B. 18° nach rechts polarisirt, so müsste sie nach der Inversion 18. 0,36 = 6,48 nach links ablenken.

Wie bereits früher erwähnt, verhält sich der Invertzucker gegen Jodkalium-Jodquecksilber in anderer Weise, wie Dextrose. BRUMME[2] fand, dass 40 C.-C. Quecksilberlösung = 0,72 Grm. Jodquecksilber entsprechen Grammen Invertzucker

I	II	III	IV	V	Mittel
0,1077	0,1075	0,1070	0,1070	0,1069	0,1072

Dieses abweichende Verhalten des Invertzuckers (oder der in diesem enthaltenen Laevulose) ist insofern nicht unerwünscht, als es ein Mittel abgiebt, um ersteren neben Dextrose zu bestimmen, oder um zu entscheiden, ob ein unbekannter reducirender Zucker nur aus Dextrose, oder nur aus Invertzucker, oder aus beiden, und in welchem Verhältniss, besteht. Hierzu sind zwei Bestimmungen auszuführen. Man muss erstlich ermitteln, wie viel C.-C. der fraglichen Zuckerlösung nothwendig sind, um 40 C.-C. der Jodkalium-Jodquecksilberlösung, enthaltend 0,72 Grm. Jodquecksilber, zu reduciren, und man muss zweitens den Zuckergehalt der Lösung mit Hülfe des FEHLING'schen Verfahrens feststellen. Die letztere Bestimmung ergiebt nur den Gehalt an $C_6H_{12}O_6$ in einem bestimmten Volumen der Flüssigkeit, ohne Rücksicht auf dessen Qualität. Aus dieser Bestimmung folgt dann durch eine einfache Proportion, wie viel $C_6H_{12}O_6$ in demjenigen Volumen der Lösung enthalten ist, welches genügt, um 40 C.-C. oder 0,72 Grm. HgJ_2 zu reduciren, und man kann nun zwei Gleichungen aufstellen, die die Ermittelung der beiden Unbekannten gestatten.

Es sei beispielsweise mit Hülfe des Jodquecksilber-Verfahrens gefunden worden, dass 25 C.-C. der Zuckerlösung gerade 0,72 Grm. HgJ_2 reduciren, und es sei dann mit Hülfe des FEHLING'schen Verfahrens festgestellt worden, dass diese 25 C.-C. 0,125 Grm. $C_6H_{12}O_6$ enthalten, so hat man also die Gleichung:

$$x + y = 0,125$$

worin x die Dextrose, y den Invertzucker bedeuten mögen. Um die zweite Gleichung, die zur Lösung nöthig ist, zu finden, hat man sich zu erinnern, dass 0,1501 Grm. Dextrose, 0,72 Grm. Jodquecksilber reduciren, dass aber zu diesem Zweck vom Invertzucker nur 0,1072 Grm. nöthig sind. Es entsprechen daher obigen x Grm. Dextrose $x . \frac{0,72}{0,1501} = x . 4,79$ und den

[1] DUBRUNFAUT, *Journ. f. prakt. Chemie* 69. Bd. S. 458.
[2] Noch nicht publicirte Untersuchungen.

y Grm. Invertzucker $y \cdot \frac{0{,}72}{0{,}1072} = y \cdot 6{,}71$ Jodquecksilber. Man hat daher

$$4{,}79\,x + 6{,}71\,y = 0{,}72$$

womit die Möglichkeit der Auflösung der ersten Gleichung gegeben ist. Durch Ausführung dieses speciellen Beispiels erhält man $x = 0{,}0619$ und $y = 0{,}0631$, d. h. also der Zucker bestand aus Invertzucker und Dextrose. ziemlich zu gleichen Theilen. Wird x oder $y = 0$, so besteht der Zucker nur aus Invertzucker oder Dextrose u. s. w.

Selbstverständlich wird man in derselben Weise auch zu ermitteln im Stande sein, ob eine unbekannte, nicht ohne Weiteres reducirende Substanz Rohrzucker oder Dextrin ist. Ersterer liefert beim Kochen mit Säuren Invertzucker, letzteres Dextrose. Führt man also mit einer solchen Flüssigkeit, nachdem sie invertirt ist, die obigen beiden Bestimmungen aus, so wird, je nachdem x (Dextrose) oder y (Invertzucker) gleich Null gefunden wird, der Rückschluss auf Rohrzucker oder Dextrin in der ursprünglichen, nicht invertirten Flüssigkeit gestattet sein.

DIE ARABINOSE.

§ 39.

Diese Zuckerart wurde von SCHEIBLER[1] 1868 entdeckt und anfangs mit dem Namen Pectinose bezeichnet, weil sie aus einem, damals für Metapectinsäure gehaltenen Bestandtheil der Rüben dargestellt worden war. Als sich später die Identität dieser sogenannten Metapectinsäure mit der Arabinsäure ergab, wurde der Name Pectinose durch Arabinose ersetzt. Zur Darstellung der Arabinose wird die Arabinsäure mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, man neutralisirt dann mit kohlensaurem Baryt und verdampft das Filtrat zu einen dünnen Syrup. Versetzt man diesen mit dem doppelten bis dreifachen Volumen 90-p. C. Alkohol, so fallen Verunreinigungen in Gestalt eines schmierigen Niederschlags, während der Zucker gelöst bleibt, der dann, nach Entfernung des Alkohols durch Destillation und Eindampfen der Lösung zum Syrup, nach kurzem Stehen krystallisirt. Die erste unreine, braungefärbte Krystallmasse, welche man erhält, zerdrückt man zweckmässig in der Mutterlauge und breitet sie auf einem trockenen Ziegelstein aus, der die Mutterlauge einsaugt, wodurch die weitere Reinigung durch Umkrystallisiren wesentlich erleichtert wird.

Die Arabinose krystallisirt in wasserfreien Prismen des rhombischen Systems von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$. Die Krystalle sind glänzend, meist um einen Punkt strahlenförmig geordnet, leicht zerbrechlich und knirschen zwischen den Zähnen. Der Geschmack derselben ist angenehm süss, doch weniger süss als der des Rohrzuckers. In kochendem

[1] SCHEIBLER, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 1. Bd. S. 58 u. 108, 6. Bd. S. 612.

Wasser ist der Zucker in grosser Menge löslich, beim Erkalten aber krystallisirt der Ueberschuss sogleich wieder aus. Vorsichtig erhitzt schmilzt die Arabinose bei ungefähr 160° zu einer farblosen, durchsichtigen, beim Erkalten zwar erhärtenden, aber durchsichtig bleibenden Masse; bei stärkerem Erhitzen entweichen weisse, sich zu einer stark sauren Flüssigkeit condensirende Dämpfe, und es tritt dann Bräunung und Verkohlung ein, unter Verbreitung eines angenehmen, an gebratene Aepfel erinnernden Geruchs. Die Lösung der Arabinose besitzt ein spec. Rotationsvermögen von + 116 bis + 121°. Die Drehung ist von der Temperatur etwas abhängig.

Der Zucker löst alkalische Erden zu einer farblosen schleimigen Lösung, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen gelb färbt; beim Kochen tritt diese Färbung sogleich ein, wobei sich wahrscheinlich dieselben oder ähnliche Producte bilden, wie die Dextrose sie liefert. Alkohol fällt aus der Zuckerkalklösung eine noch nicht näher untersuchte Kalkverbindung.

Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker in der Wärme; durch Salpetersäure wird er zu Oxalsäure oxydirt, und konnte das Entstehen von Schleimsäure nicht beobachtet werden. Die Arabinose reducirt mit der grössten Leichtigkeit alkalische Kupferlösung, doch in einem etwas anderen Verhältniss als Dextrose. Es reduciren nämlich 180 Gew.-Thle. oder 1 Mol. 443,4 Gew.-Thle. oder 5,58 Mol. Kupferoxyd zu Oxydul. Auch Silberoxyd wird reducirt, und zwar scheidet die Arabinose mit ammoniakalischer Silberlösung beim Erhitzen im Wasserbade einen glänzenden Silberspiegel ab. Die Arabinose wird durch Hefe nicht in weingeistige Gährung versetzt.

DER INOSIT.

§ 40.

Der Inosit wurde 1850 zuerst von J. Scherer im Muskelfleisch aufgefunden. H. Vohl[1] entdeckte denselben Stoff später in den unreifen Früchten von *Phaseolus vulgaris*, ohne seine Identität mit dem aus thierischen Flüssigkeiten stammenden Inosit zu beachten, und nannte ihn Phaseomannit. Kurze Zeit nachher hat übrigens Vohl selbst die Gleichheit seines Phaseomannits mit dem Inosit dargethan.[2] Man hat den Inosit seitdem in sehr vielen Pflanzen aufgefunden. W. Marmé[3] konnte ihn darstellen 1) aus verschiedenen Repräsentanten der Papilionaceen, und zwar sowohl aus den grünen Schalen, wie aus den unreifen Samen der Gartenerbse, *Pisum sativum*, aus den unreifen Früchten der Linse und der Acacie; 2) aus einer Crucifere, den Köpfen von *Brassica oleracea capitata;* 3) aus einer Scrophularinee, *Digitalis purpurea;*

[1] Vohl, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 99. Bd. S. 127.
[2] Vgl. Vohl, *ibid.* 101. Bd. S. 50.
[3] Marmé, *ibid.* 129. Bd. S. 222.

4) aus einer Composite, *Taraxacum officinale*, und zwar aus Blättern und Stengeln, nicht aber aus Blüthen und Wurzeln; 5) aus einer Solanee den Sprossen der Kartoffel. In allen den genannten Fällen wurde d Inosit in den charakteristischen, blumenkohlartigen Krystallgruppen da gestellt und mit Hülfe der weiter unten zu erwähnenden SCHERER'sch Reaction identificirt. Aus dem grünen Kraut und den unreifen Beer des Spargels, sowie aus einigen Pilzen, *Lactarius piperatus* und *Clavaria crocea* erhielt MARMÉ keine Krystalle, wohl aber zeigten die Auszüge die SCHERER'sche Reaction; da diese indess nicht absolut sicher ist, so dürfte das Vorkommen des Inosits in den letztgenannten Pflanzen nicht ausser allem Zweifel sein. W. GINTL[1] hat den Inosit ferner gefunden in den Blättern von *Fraxinus excelsior*, die gegen das Frühjahrsende gesammelt worden waren, H. HILGER[2] in dem Saft der Weintrauben in ziemlich beträchtlicher Menge. Die Säfte mit mehr freier Säure liefern verhältnissmässig mehr Inosit, als die zuckerreichen Säfte. Auch das junge Weinlaub enthält nach NEUBAUER[3] Inosit, während in der späteren Vegetationsperiode im Herbst derselbe in den Blättern zu fehlen scheint.

Die Darstellung des Inosits aus diesem Material beruht auf seiner Fällbarkeit durch Bleiessig. Aus Traubensaft erhält man Inosit, wenn man denselben bis zur Hälfte concentrirt, mit Barythydrat neutralisirt zur theilweisen Abscheidung der Säuren, das Filtrat mit Bleizucker ausfällt und hierauf im Wasserbade zur Trockne eindampft, nachdem zuvor der Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt worden ist. Der trockene Rückstand, zu wiederholten Malen mit absolutem Alkohol ausgekocht, wird in heissem Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt und der erhaltene Bleiniederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die hieraus resultirende wässrige Lösung wird concentrirt und mit einer Mischung von 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether so lange versetzt, bis eine Ausscheidung erfolgt. Bei 5 bis 6-tägigem Stehen bei niederer Temperatur scheiden sich nur schwach gefärbte krystallinische Massen ab, welche nach abermaligem Auflösen und Fällen mit obengenannter Mischung farblose Krystalle von Inosit liefern.

Der Inosit krystallisirt aus concentrirten, wässrigen Lösungen in blumenkohlartigen Aggregaten, deren Krystalle dem monoklinen System angehören; sie sind wasserhaltig, von der Formel $C_6H_{12}O_6 2H_2O$. Ihr spec. Gew. ist 1,1154. Sie lösen sich bei 19° in ungefähr 6 Thln. Wasser, auch in verdünntem Alkohol sind sie löslich, schwer- oder unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Die Lösungen sind optisch inactiv und schmecken süss. An trockener Luft, im Vacuum über Schwefelsäure, und bei 100° werden die Krystalle undurchsichtig, weiss und verlieren ihr Krystallwasser. Bei 210° schmilzt der Inosit zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei raschem Erkalten krystallinisch, bei langsamem amorph erstarrt, ohne Veränderung zu erleiden.

Die Verbindungen des Inosits mit Metalloxyden sind kaum

---

[1] GINTL, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 57. Bd. II. Abth. S. 769.
[2] HILGER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 160. Bd. S. 333.
[3] NEUBAUER, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 16. Bd. S. 427.

bekannt. Bleizuckerlösung fällt Inosit nicht, dagegen giebt Bleiessig auch in sehr verdünnten Inositlösungen einen in der Kälte langsam, beim Erhitzen aber sogleich eintretenden Niederschlag in Form einer wasserklaren, durchsichtigen Gallerte, aus welcher VOHL indess eine Verbindung von constanter Zusammensetzung nicht abscheiden konnte. Man kennt ferner zwei gut charakterisirte Nitroverbindungen. Beide werden erhalten, wenn man wasserfreien Inosit fein pulverisirt allmählich unter beständigem Umrühren in das erste Hydrat der Salpetersäure einträgt, so lange sich von demselben noch etwas löst. Man erhält eine klare Lösung ohne Gasentwicklung. Fügt man nun concentrirte Schwefelsäure hinzu, so lange noch Ausscheidung eines pulverförmigen oder wegen Erwärmung ölförmigen Körpers erfolgt, so erhält man eine krystallinische Masse, die nach dem Waschen mit Wasser einen sandigen, krystallinischen Rückstand von Nitroinosit hinterlässt. Die Masse löst sich leicht in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in rhombischen Tafeln und Säulen ab, welche aus Hexanitroinosit $C_6H_6(NO_2)_6O_6$ bestehen. Die alkoholische Mutterlauge liefert beim freiwilligen Verdunsten eine Krystallisation von schönen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht rein zu erhalten sind. Diese Substanz ist Trinitroinosit $C_6H_9(NO_2)_3O_6$. Der Hexanitroinosit schmilzt, vorsichtig erhitzt, zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten sehr lange amorph bleibt, nach einigen Tagen jedoch die krystallinische Form wieder annimmt. Rasch erhitzt detonirt er, ebenso durch einen Schlag.[1]

Zersetzenden Einflüssen widersteht der Inosit sehr kräftig. Wird er in verdünnter Salpetersäure gelöst, und die Auflösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, so tritt erst bei einer ziemlichen Concentration der Flüssigkeit Zersetzung ein. Es entwickelt sich salpetrige Säure, und beim Auflösen des Rückstandes und Verdunsten erhält man Oxalsäure. Die bei dem Umkrystallisiren derselben bleibende Mutterlauge scheidet, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und vom oxalsauren Kalk abfiltrirt, nach einiger Zeit eine purpurrothe, flockige Masse ab, die in verdünnten Säuren löslich ist, und aus diesen Lösungen durch Ammoniak unverändert ausgefällt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Inosit ohne Schwärzung, erst eine Steigerung der Temperatur über 100° bedingt eine Schwärzung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird er nicht angegriffen. Alkalische Kupferoxydlösung wird durch Inosit nicht reducirt.

Der Inosit ist nicht gährungsfähig. In Berührung mit faulendem Fleisch oder mit Käse geht er dagegen in 8—14 Tagen in verschiedene Säuren über, unter denen Propionsäure, Buttersäure und Milchsäure nachgewiesen sind. Letztere ist die gewöhnliche Milchsäure oder Gährungsmilchsäure, wie nach den Untersuchungen von J. SCHERER und den

[1] Vgl. VOHL, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 101. Bd. S. 50, 105. Bd. S. 330; *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 106.

noch in neuester Zeit wiederholten Arbeiten von VOHL[1] angenommen werden muss.

Zur Nachweisung des Inosits sind zwei Reactionen empfohlen worden. SCHERER[2] benutzt dazu das Verhalten zu Salpetersäure. Man verdampft die auf Inosit zu prüfende Substanz vorsichtig auf dem Platinblech bis fast zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit Ammoniak und etwas Chlorcalciumlösung und verdampft abermals zur Trockne. Hierbei entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung. Auf diese Weise soll noch 0,5 Milligrm. Inosit mit Sicherheit erkannt werden. Eine zweite Inositprobe ist von GALLOIS[3] angegeben worden; man benutzt hierzu eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, die man sich bereitet, indem man 32 Grm. Salpetersäure 24 Stunden lang auf 16 Grm. Quecksilber in der Kälte einwirken lässt, dann die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren auf die Hälfte des Gewichts eindampft, 24 Grm. Wasser zusetzt und nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen basischen Salz abgiesst. Man bringt zur Prüfung die inosithaltige Substanz in eine kleine Schale, giesst etwas Wasser darauf, dampft bei gelinder Wärme und unter Umrühren bis auf einige Tropfen ein und setzt ein Tröpfchen von dem Reagens hinzu, wodurch ein gelblicher Niederschlag entsteht, den man möglichst auf der Wand der Schale ausbreitet, und erwärmt dann wieder mit grosser Vorsicht. Ist alle Flüssigkeit verdampft, und hat man nicht zuviel Reagens zugesetzt, so ist der Rückstand gelblich weiss und wird bei weiterem Erwärmen, je nach der Menge des vorhandenen Inosits, in verschiedenem Grade dunkelrosenroth. Beim Erkalten verschwindet die rosenrothe Färbung, kehrt jedoch wieder, wenn man aufs Neue gelinde erwärmt. Bei zweifelhaften Fällen kann man den Rückstand mit siedendem Wasser ausziehen, das Filtrat eindampfen und zu demselben, wie das erste Mal, ein Tröpfchen des Reagens setzen. Sowie die Verdampfung beendet ist, erscheint die rothe Färbung, und man kann auch dieses Verfahren nochmals mit Erfolg wiederholen, doch wird nach mehrmaligem Wiederholen die Rosafärbung immer blasser und ist zuletzt nicht mehr wahrnehmbar. Die Reaction wird beeinflusst von Gegenwart eiweisshaltiger Substanzen, welche beim Eindampfen mit salpetersaurem Quecksilber einen gefärbten Rückstand hinterlassen; man muss daher diese aus der Lösung herausschaffen, oder umgekehrt den Inosit durch Bleiessig fällen, nachdem man vorher durch Bleizucker möglichst geklärt hat, und dann die durch Zersetzung des Bleiniederschlags mittels Schwefelwasserstoff erhaltene inosithaltige Flüssigkeit zur Anstellung der Reaction benutzen.

---

[1] VOHL, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 9. Bd. S. 984.
[2] SCHERER, *ibid.* 81. Bd. S. 375.
[3] GALLOIS, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 4. Bd. S. 264.

DAS SORBIN.

§ 41.

Das Sorbin wurde 1852 von PELOUZE[1] aus den Früchten von *Sorbus aucuparia* dargestellt. Es ist indess bis heute noch zweifelhaft, ob diese Verbindung in den Vogelbeeren als präexistirend anzunehmen ist, oder ob sie erst bei der zu ihrer Darstellung von PELOUZE angewandten Methode aus einem anderen Stoff entsteht. Kurze Zeit nach der Entdeckung von PELOUZE hat ein anderer Chemiker, BYSCHL[2], gleichfalls die Vogelbeeren untersucht, wobei allerdings neben gährungsfähigem Zucker ein nicht gährungsfähiger gefunden wurde, derselbe war und blieb aber amorph, während Sorbin krystallisirt. Ganz die gleiche Erfahrung machte auch DELFFS[3], sobald er in einem Punkt von dem Verfahren von PELOUZE abwich, während allerdings bei genauer Befolgung von dessen Vorschrift Sorbin leicht zu erhalten war.

PELOUZE hatte nämlich den ausgepressten Saft der gegen Ende September gesammelten Beeren 13—14 Monate in offenen Gefässen gähren lassen, wobei die Aepfelsäure verschwand, welche der Saft neben Zucker etc. enthält, jedoch in der gegohrenen Flüssigkeit nicht, wie erwartet worden war, Bernsteinsäure, sondern Sorbin aufgefunden. DELFFS fand nun, dass die Gegenwart der Aepfelsäure in dem gährenden Saft zur Entstehung des Sorbins unbedingt nothwendig ist, scheidet man dieselbe vor der Gährung durch essigsaures Blei ab, so erhält man kein Sorbin. Ferner ist zu bemerken, dass die im ausgepressten Saft bald eintretende Gährung wohl durch Kohlensäureentwicklung, nicht aber durch irgend einen weinartigen Geruch zu erkennen ist. Aus diesem Verschwinden von Aepfelsäure und Alkohol auf der einen, und dem Entstehen von Sorbin auf der anderen Seite schliesst nun DELFFS, dass sich in erster Linie äpfelsaures Aethyloxyd $C_4H_5(C_2H_5)O_5$ bildet, welches nur Wasser aufzunehmen braucht, um sich in Sorbin zu verwandeln. Auf der anderen Seite hat dann BOUSSINGAULT[4] eine Substanz aus den Vogelbeeren isolirt, welche ebenfalls als Muttersubstanz des Sorbins angesehen werden kann. Es ist das der Sorbit, welcher sich aus wässrigen Lösungen in perlmutterglänzenden Krystallen von der Formel $2(C_6H_{14}O_6) + H_2O$ abscheidet und im wasserfreien Zustand $C_6H_{14}O_6$ ist. Der Sorbit scheint in dem Saft der Vogelbeeren nicht durch Gährung gebildet zu sein, da er auch aus dem frischen in Syrup verwandelten Saft ausgezogen werden kann. Er bildet gewissermassen den Mannit des Sorbins, und man könnte annehmen, dass ebenso wie dieser durch gewisse Fermente in Dextrose, so der Sorbit durch dieselben Einflüsse in Sorbin übergehen könnte. Experimentell geprüft ist weder die eine noch die andere Vorstellung. Sicher scheint aber doch

[1] PELOUZE, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 35. Bd. S. 222.
[2] BYSCHL, *Journ. f. prakt. Chemie* 62. Bd. S. 504.
[3] DELFFS, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 4. Bd. S. 799.
[4] BOUSSINGAULT, *Compt. rend.* 74. Bd. S. 939.

zu sein, dass das Sorbin nicht präexistirt, sondern erst aus einem oder dem anderen Bestandtheil der Vogelbeeren bei der Gährung des Saftes gebildet wird.

Das Sorbin krystallisirt in rhombischen Krystallen, die sehr hart sind, von dem spec. Gew. 1,654. Sie schmecken süss, lösen sich in etwa dem halben Gewicht Wasser, sehr wenig in siedendem Weingeist. In wässriger Lösung dreht das Sorbin die Polarisationsebene nach links, BERTHELOT fand das moleculare Drehungsvermögen — 35,97° für den rothen Strahl bei 5°, durch Temperaturerhöhung scheint dasselbe nur wenig zuzunehmen, durch Einwirkung von Salzsäure sich nicht zu ändern. Das krystallisirte Sorbin lässt sich ohne Gewichtsverlust bis zum Schmelzen erhitzen, es ist also wasserfrei, von der Formel $C_6H_{12}O_6$.

Verbindungen des Sorbins sind bekannt, aber nicht näher untersucht. Es bildet mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag von unbekannter Formel. Sorbinlösungen lösen ziemlich viel Kalk, und die Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelb und scheidet einen flockigen Niederschlag aus. Auch mit Chlornatrium kann sich das Sorbin verbinden. Verbindungen mit Säuren kennt man bis jetzt nicht.

Alkalische Kupferoxydlösung wird durch Sorbin schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen reducirt, man weiss indess nicht, in welchem Verhältniss. Durch die Einwirkung von Salpetersäure giebt es über die Hälfte seines Gewichtes an Oxalsäure, ausserdem fand V. DESSAIGNES[1] unter den Oxydationsproducten noch Traubensäure $C_4H_6O_6$, rechtsdrehende Weinsäure und inactive Weinsäure. Leitet man in eine wässrige Lösung von Sorbin Chlor ein, bis nichts mehr davon aufgenommen wird, so erhält man nach HLASIWETZ und HABERMANN[2], wie aus der ebenfalls linksdrehenden Laevulose, Glycolsäure $C_2H_4O_3$.

Beim Erhitzen schmilzt das Sorbin unverändert, bei stärkerem Erhitzen wird es gelb und riecht caramelartig. Lässt man die Temperatur nicht über 180° steigen, so erhält man einen dunkelrothen Rückstand, der nach PELOUZE hauptsächlich aus einer nach der Formel $C_{32}H_{36}O_{15}$ zusammengesetzten amorphen Säure bestehen soll, die der Genannte als Sorbinsäure bezeichnet.[3] Sie ist unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien zu sepiafarbigen Flüssigkeiten.

---

[1] DESSAIGNES, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 2. Suppl.-Bd. S. 242.

[2] HLASIWETZ u. HABERMANN, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 62. Bd. II. Abth. S. 125.

[3] Nicht zu verwechseln mit der später von A. W. HOFMANN (*Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 110. Bd. S. 129) durch Umwandlung der Parasorbinsäure dargestellten krystallisirbaren Sorbinsäure.

IV.

DIE KOHLEHYDRATE $C_{12}H_{22}O_{11}$.

DER ROHRZUCKER.

§ 42.

Der Rohrzucker oder die Saccharose ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Die heute noch geltende Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ wurde 1834 von LIEBIG festgestellt.

Der Rohrzucker ist wahrscheinlich sehr weit verbreitet. Bei der Schwierigkeit, die es bis jetzt hat, ihn von anderen Kohlehydraten zu unterscheiden, sobald es sich um geringe Mengen handelt, ist seine Anwesenheit nur in den verhältnissmässig wenig Fällen unzweifelhaft dargethan, wo die Massenhaftigkeit seines Vorkommens eine Isolirung aus dem Pflanzengewebe und eine genauere Specialuntersuchung zugelassen hat. Manche Beobachtungen über das Vorkommen von Rohrzucker stammen aus einer Zeit, wo man jeden süss-schmeckenden und alkalische Kupferlösung erst nach dem Erhitzen mit Säuren reducirenden Zucker sofort für Rohrzucker anzusehen sich berechtigt glaubte. Es dürfte daher nicht unnöthig sein, wenn in der folgenden Uebersicht über das Vorkommen des Rohrzuckers in den Pflanzen nicht allein die Namen derselben aufgeführt, sondern auch möglichst die Entscheidungsgründe mit berücksichtigt werden, auf welche hin der betreffende Zucker gerade für Rohrzucker erklärt worden ist.

Die Stengel vieler Gramineen enthalten bekanntlich so massenhaft Rohrzucker, dass sie zu seiner Gewinnung im Grossen benutzt werden können. Das Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*) enthält nach Entfernung der Blüthen nach Analysen von O. POPP[1] folgende Mengen von Zucker und anderen Bestandtheilen.

	Zuckerrohr von Martinique und Guadeloupe.	Zuckerrohr von Cairo.	Zuckerrohr von Ober-Aegypten.
Wasser	72,22	72,15	72,13
Rohrzucker	17,80	16,00	18,10
Reducirender Zucker	0,28	2,30	0,25
Cellulose	9,30	9,20	9,10
Salze	0,40	0,35	0,42
	100,00	100,00	100,00

Die Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*) enthält in Stamm und Blättern etwa 9 p. C. Zucker, zum grössten Theil als Rohrzucker, zum kleineren Theil als unkrystallisirbaren Zucker. Der Zuckergehalt des

[1] POPP, *Zeitschrift f. Chemie* 1870, S. 329.

Maisstengels ist nicht näher bekannt. Gekeimte und ungekeimte Gerste enthält nach G. KUEHNEMANN[1] einen in regelmässigen Krystallen krystallisirenden, süss-schmeckenden Zucker, der alkalische Kupferlösung nicht reducirt und in seinen sonstigen, chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Rohrzucker identisch ist.

Die Stämme mancher Palmenarten enthalten ebenfalls Rohrzucker und zwar in solcher Menge, dass sich seine Gewinnung daraus wenigstens für den Bedarf an Ort und Stelle lohnt. Dass der Zucker der Java-Palme Rohrzucker ist, hat BERTHELOT[2] durch eine mustergültige Untersuchung seiner Krystallform, seines Drehungsvermögens und anderer Eigenschaften nachgewiesen. Die Arenpalme (*Arenga saccharifera*) enthält gleichfalls Rohrzucker, der daraus von den Eingeborenen Javas zum häuslichen Gebrauch gewonnen wird.

Der Zucker des Ahorns ist gleichfalls durch BERTHELOT in derselben exacten Weise als Rohrzucker nachgewiesen.

Dass in Lindenblättern Rohrzucker beobachtet worden ist, wurde bereits S. 195 erwähnt.

Rohrzucker tritt ferner häufig massenhaft auf in den unterirdischen Achsenorganen vieler Pflanzen. Am bekanntesten ist in dieser Beziehung natürlich die Runkelrübe, die in unseren Gegenden zur Gewinnung des Zuckers cultivirt wird. Sie enthält im Durchschnitt 7—11 p. C. Rohrzucker, in einzelnen, besonders günstigen Fällen bis 14 p. C. Unter den Doldenpflanzen hat man in den folgenden Rohrzucker mit mehr oder weniger Sicherheit nachgewiesen: *Angelica archangelica*[3], *Chaerophyllum bulbosum* (enthält 1,2 p. C. nach PAYEN[4], der Zucker wurde aus kochendem Weingeist in sehr feinen Krystallen erhalten, aber nicht näher untersucht), *Daucus Carota* (daraus nach E. SCHMIDT[5] wohlkrystallisirt gewinnbar). Das Vorkommen von Rohrzucker in den Compositen (Helianthus, Leontodon) ist zweifelhaft, seitdem man in den Pflanzen dieser Familie einen anderen, dem Rohrzucker verwandten Zucker, die schon früher erwähnte Synanthrose aufgefunden hat. In dem Rhizom von *Rubia tinctorum* finden sich nach W. STEIN[6] beträchtliche Mengen von Rohrzucker. Die Ausbeute beträgt 8 p. C. an Rohkrystallen, verunreinigt durch reducirenden Zucker.

Weiter findet sich Rohrzucker in dem Samen mehrerer Pflanzen. Aus grünen Kaffeebohnen kann man krystallisirten Rohrzucker gewinnen. Die Menge des darin enthaltenen Zuckers überhaupt beträgt 5—8 p. C., ein Theil davon ist indess nicht krystallisirender Zucker.[7] Wallnüsse, Haselnüsse, bittere und süsse Mandeln enthalten nach der ohne nähere Angaben gemachten Versicherung von PELOUZE[8] nur Rohrzucker in

[1] KUEHNEMANN, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 8. Bd. S. 202, 387.
[2] BERTHELOT, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 55. Bd. S. 286.
[3] Vgl. BRIMMER, *Neues Repertorium f. Pharmacie* 24. Bd. S. 641.
[4] PAYEN, *Compt. rend.* 43. Bd. S. 769.
[5] SCHMIDT, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 83. Bd. S. 325.
[6] STEIN, *Journ. f. prakt. Chemie* 107. Bd. S. 444.
[7] Vgl. STENHOUSE, GRAHAM u. CAMPBELL, *Chem. Central-Bl.* 1857 S. 53.
[8] PELOUZE, *Compt. rend.* 40. Bd. S. 608.

icher Menge, ohne eine Spur eines reducirenden Zuckers. Der
ergehalt der Gerste wurde bereits oben erwähnt.
er den Rohrzuckergehalt der Früchte findet man das Meiste
iher bei Laevulose (S. 217) angeführt. Hinzuzufügen ist noch,
aus den Früchten des Johannisbrodbaumes darstellbare Zucker
Rohrzucker ist, wie wiederum BERTHELOT in erschöpfender
rch Untersuchung seines optischen und chemischen Verhaltens
n hat. Ausserdem kommt noch unkrystallisirbarer Zucker
.
len Nektarien der verschiedensten Blüthen kommt nach BRA-
Rohrzucker vor. Der Zuckersaft derselben liefert im Verlauf
Tage an trockener Luft deutlich begrenzte Krystalle von aus-
ter Durchsichtigkeit, welche die Form von kurzen, 4- oder 6sei-
smen mit scharfen Kanten zeigen. Im Durchschnitt besitzt der
er Blumen folgende Zusammensetzung:

Rohrzucker	13 p. C.
Unkrystallisirter Zucker	10 „
Wasser	77 „

n Blumen scheint sich der Rohrzucker indess so bedeutend an-
ı können, dass der süsse Saft an der Luft ganz und gar zu farb-
stallen erstarrt. Dies ist der Fall z. B. bei *Cactus Ackermanni*,
eine einzige Blüthe BRACONNOT 0,1 Grm. Rohrzucker lieferte.
Muttersubstanz des Rohrzuckers scheint in den meisten Fällen
u sein, selten Invertzucker, denn auch da, wo der Rohrzucker
et, und seine Menge bei Gegenwart von Invertzucker zunimmt,
absolute Quantität des letzteren meist unverändert. Die Orangen
ı nach BERTHELOT und BUIGNET[2] vor der Reife zugleich Rohr-
ıd Invertzucker, mit der Reife ändert sich das Verhältniss zwischen
ıckerarten, denn während zuerst der Invertzucker stark vorwaltet,
päter der Rohrzucker diesem fast gleich, wobei indess das ab-
wicht des Invertzuckers sich nicht ändert, zum Beweis, dass der
der Entstehung des Rohrzuckers unbetheiligt ist. Diese Rohr-
dung ist um so bemerkbarer, als sie sich in saurer Flüssigkeit
Die vorhandene Citronensäure verwandelt also den Rohrzucker
r nicht in Invertzucker, sondern sie hindert auch seine Neubil-
ht.
stehung von Rohrzucker aus rechts- und linksdrehenden Zuckern
. T. JACKSON[3] in der Zuckerhirse annehmen zu müssen. Der
lieser Pflanze enthält bei der Reife Rohrzucker neben Frucht-
Vor der Reife kann man im Saft des Sorgho mittels des Polari-
parates keinen Zucker finden, während die Gährungsversuche
eutende Mengen davon anzeigen. In dem Masse, als die Reife
tet, vermehrt sich auch das Drehungsvermögen des Saftes, und

CONNOT, *Journ. f. prakt. Chemie* 30. Bd. S. 263.
THELOT u. BUIGNET, *Compt. rend.* 51. Bd. S. 1094.
SON, *ibid.* 46. Bd. S. 55.

wenn endlich die Reife des Korns vollständig ist, ist der optisch angezeigte Zuckergehalt wenig geringer, als der durch Gährung nachweisbare. JACKSON glaubt, dass vor der Reife rechts- und linksdrehende Zucker in dem Verhältniss vorhanden seien, dass ihr Drehungsvermögen sich gerade compensire, und dass diese Zucker bei der Reife in Rohrzucker übergehen.

Ganz ähnlich scheint nach E. ICERY[1] die Entstehung des Rohrzuckers in dem Zuckerrohr zu verlaufen. In der vollkommen ausgebildeten Pflanze ist nur sehr wenig Invertzucker vorhanden. In den Theilen, welche zwischen dem ersten Wurzelknoten und dem Knoten unter den noch vorhandenen grünen Blättern liegen, beträgt der Invertzucker nur $^1/_{75}$—$^1/_{50}$ vom Gewicht des Rohrzuckers. Dieses Verhältniss steigt indess bis auf $^1/_6$, wenn man die noch von grünen Blättern eingehüllten und folglich vor dem Licht geschützten Theile der Pflanze untersucht. Jüngere, von den Blättern mehr oder weniger eingehüllte, sowie alle in lebhafter Vegetation begriffene Pflanzen enthalten beträchtliche Mengen von Invertzucker, und besonders reichlich findet sich derselbe in den Zuckerrohren feuchter und schattiger Standorte. Sobald indess mit dem Eintrocknen der Blätter der obere Theil des Stengels dem Lichte ausgesetzt ist, geht der unkrystallisirbare Zucker in Rohrzucker über. Letzteren betrachtet daher ICERY als das secundäre, im Verlauf des Vegetationsprocesses aus dem ursprünglich gebildeten Invertzucker entstehende Product.

Wenngleich die Darstellung des Rohrzuckers aus den zuckerhaltigen Pflanzen Sache der Technik ist, so kann es doch auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen nöthig werden, aus einem Zuckergemisch Rohrzucker in Substanz abzuscheiden, um denselben durch seine Eigenschaften, namentlich auch durch seine Krystallform zu identificiren. Zu diesem Zweck kann man das auf die Schwerlöslichkeit der Kalkverbindung basirte Verfahren von PELIGOT anwenden. Der klare, zuckerhaltige Saft wird mit gelöschtem Kalk gesättigt, filtrirt und das Filtrat zum Kochen erhitzt, wobei sich ein Theil des Rohrzuckers als schwerlösliche Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}3CaO$ abscheidet. Dieselbe wird kochend heiss durch einen heizbaren Trichter abfiltrirt und mehrfach ausgewaschen. Man wiederholt mit dem Filtrat dieses Niederschlags dieselbe Operation mit Kalk 2 oder 3 Mal, wodurch weitere Ausscheidungen der schwerlöslichen Kalkverbindung erhalten werden. Alle diese Niederschläge werden vereinigt, sehr sorgfältig ausgewaschen, in einer kleinen Menge Wasser vertheilt und mit Kohlensäure zersetzt. Der sich bildende, saure, kohlensaure Kalk wird durch Kochen zerstört, das Filtrat zum Syrup eingedampft und mit Kohle entfärbt. Die schliesslich erhaltene Flüssigkeit zeigt alle, auch die optischen Eigenschaften einer fast ganz reinen Rohrzuckerlösung, giebt aber beim freiwilligen Verdunsten häufig keine Krystalle, sondern eine gummiartige Masse. Um aus solchen Producten, deren Krystallisation nur durch geringe Mengen von Verunreinigungen verhindert wird, Krystalle zu gewinnen, setzt man der zum Syrup eingedampften Flüssigkeit so viel Alkohol zu, dass der Niederschlag, der sich zuerst bildet, beim Umrühren

[1] ICERY, *Annales de Chim. et de Phys.* [4] 5. Bd. S. 350.

ich wieder auflöst. Fügt man dann einen kleinen Ueberschuss von Alohol zu, so dass die Flüssigkeit schwach nebelartig getrübt erscheint, nd lässt dann über Kalk freiwillig verdunsten, so scheidet sich endlich er Rohrzucker mit der für ihn charakteristischen Krystallform ab.

Der Rohrzucker krystallisirt im monoklinen System. Die Krystalle euchten beim Zerbrechen. Sie besitzen das spec. Gew. von 1,60 und ind in Wasser ausserordentlich leicht löslich. SCHEIBLER[1] fand, dass 100 Grm. einer

bei	0°	gesättigten	Zuckerlösung	65 Grm.
„	14°	„	„	66 „
„	40°	„	„	75,75 „

Zucker enthalten. In kaltem, absoluten Alkohol ist der Rohrzucker unlöslich, in Weingeist um so schwerer löslich, je reicher dieser an Alkohol ist. Das moleculare Rotationsvermögen des Rohrzuckers ist + 73,8 für den gelben Strahl. Dasselbe wird durch Temperaturschwankungen nicht merklich geändert, wohl aber durch Zusatz von Säuren, ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Es tritt hierbei eine Verminderung des Polarisationsvermögens ein, welche im ersteren Fall ihre einfache Erklärung durch die beginnende Inversion findet. Der Einfluss der Alkalien beruht dagegen jedenfalls auf der Entstehung von Verbindungen derselben mit dem Zucker, obwohl auch Concentrationsverhältnisse mitspielen. Wie die folgende Tabelle nach E. SOSTMANN[2] zeigt, ist die Wirkung derselben Menge Alkali gegen concentrirte Zuckerlösung stärker, als gegen verdünnte. Es vermögen nämlich den Polarisationseffect aufzuheben:

1 Mol.	Na_2O	von 82	Gwthln.		Zucker in	56		in	28	
1 „	Ka_2O	„ 86	„			60			40	
1 „	Na_2CO_3	„ 28	„		20—25	10		10 p. C.	—	in 5 p. C.
1 „	Ka_2CO_3	„ 26	„		p.C. Lösung	20		Lösung	—	Lösung

Die Concentration der Zuckerlösung ist dabei wahrscheinlich insofern von Einfluss, als mit dem Grade der Verdünnung verschiedene Verbindungen entstehen. Durch Uebersättigung mit Kohlensäure werden alle diese Verbindungen zersetzt, indem zweifach kohlensaure Alkalien sich bilden, welche die Rechtsdrehung nicht beeinflussen, so dass diese vollständig wieder hervortritt.

Der Rohrzucker kann Verbindungen mit verschiedenen Metalloxyden eingehen. Mit Kalk kann er sich in mehreren Verhältnissen verbinden. Sättigt man Zuckerlösung mit Kalkhydrat und dunstet das Filtrat bei Abschluss von Kohlensäure ein, so erhält man eine weisse, amorphe Masse, deren Formel $2(C_{12}H_{22}O_{11})3CaO$ ist. Löst man diese Verbindung in wenig Wasser auf und setzt 1 Mol. Zucker zu, oder löst man gleiche Mol. Zucker und gelöschten Kalk in Wasser und fällt dann mit Alkohol, so entsteht der einbasische Zuckerkalk $C_{12}H_{20}CaO_{11} + 2H_2O$. Erhitzt

[1] SCHEIBLER, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 5. Bd. S. 343. Daselbst auch ausführliche Angaben über die Löslichkeit in Weingeist.

[2] SOSTMANN, *Jahresbericht f. Chemie* 1866, S. 666.

man endlich eine Lösung der letzteren Verbindung in Wasser zum Sieden, so trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich der sog. dreibasische Zuckerkalk $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ ab, und freier Zucker bleibt in Lösung. Die Bildung erfolgt also nach der Gleichung $3C_{12}H_{20}CaO_{11} + 3H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}3CaO + 2C_{12}H_{22}O_{11}$. Um das schwerlösliche, dreibasische Saccharat zu erhalten, muss man heiss filtriren, lässt man dagegen die ausgeschiedene Masse mit der zuckerhaltigen Flüssigkeit in Berührung erkalten, so löst sich erstere allmählich unter Rückbildung des einfachen Saccharats in dieser wieder auf. Alle diese Verbindungen sind amorph. Das sog. einbasische Saccharat $C_{12}H_{20}CaO_{11} + 2H_2O$[1] ist eine spröde, an den Kanten durchscheinende Masse, die bei 100° 2 Mol. Wasser verliert. Die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}3CaO$ braucht nach PELIGOT mehr als 100 Thle. kaltes und mehr als 200 Thle. siedendes Wasser zur Lösung.

Mit Baryt kennt man nur eine Verbindung, die krystallinisch und ebenfalls schwer löslich ist. Sie scheidet sich an den Wandungen des Gefässes in Gestalt kleiner Warzen aus, wenn man Barytwasser mit einer verdünnten Zuckerlösung mischt und das Gemisch kocht. Die Krystallblättchen des Rohrzuckerbaryts gleichen im Aeusseren der Borsäure, sie schmecken und reagiren alkalisch, werden leicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt und sind in Wasser wenig oder nicht löslich. Ihre Formel ist $C_{12}H_{22}O_{11}.BaO$.

Die Verbindung des Rohrzuckers mit Bleioxyd kann krystallinisch oder amorph erhalten werden. Im ersteren Zustand entsteht sie, wenn man eine Lösung von Bleizucker mit einer Zuckerlösung vermischt, mit Ammoniak fällt und den entstehenden gelatinösen Niederschlag nach dem Filtriren und Auswaschen in kochendem Wasser löst. Bewahrt man die Lösung in einer verschlossenen Flasche auf, so findet man nach einigen Tagen die Verbindung in kleinen Warzen angeschossen. Ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_{20}PbO_{11}$. Dieselbe Verbindung, nur amorph, wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von Zuckerkalk mit neutralem, essigsauren Blei niederschlägt.

Verbindungen des Rohrzuckers mit zwei Metalloxyden sind ebenfalls bekannt. Auf die Existenz solcher Substanzen deutet auch die vermehrte Löslichkeit von Metalloxyden oder Salzen in Lösungen von Kalksacchara ten hin, worüber vielfältige Untersuchungen vorliegen.[2]

Wie der Traubenzucker kann sich der Rohrzucker ferner mit mehreren Salzen verbinden. Aus einer Lösung, die ein oder zwei Molecüle Kochsalz auf zwei Molecüle Rohrzucker enthält, krystallisirt nach einiger Zeit eine Verbindung von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl.2H_2O$, die bei mehrstündigem Trocknen bei 60—70° ihr Krystallwasser abgiebt und aus einer Lösung in 85procentigem Weingeist wasserfrei auskrystallisirt. Namentlich leicht erhält man aber Verbindungen mit Jodnatrium. Aus einer Lösung dieses Salzes mit Rohrzucker krystallisirt, gleichviel welches das Verhältniss zwischen beiden ist, immer dieselbe Verbindung $2(C_{12}H_{22}O_{11})3NaJ.3H_2O$, welche sich aus Wasser oder wässrigem Weingeist

[1] Vgl. BENEDICT, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 6. Bd. S. 413.
[2] Vgl. BODENBENDER, *Jahresbericht f. Chemie* 1865, S. 600.

beliebig oft umkrystallisiren lässt. In der wässrigen Lösung dieses Salzes zeigt sich das Drehungsvermögen des Rohrzuckers durch seine Verbindung mit Jodnatrium unbeeinträchtigt. Weniger zweifellos sind die Verbindungen mit Kalium-, Lithium- und Ammoniumsalzen. Man erhält Krystallisationen, aber von wechselnder Zusammensetzung.[1] Indess ist von CH. VIOLETTE und von E. J. MAUMENÉ[2] ein Zuckerchlorkalium beschrieben und krystallographisch bestimmt worden. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_{22}O_{11}.KaCl + 2H_2O$.

Verbindungen des Rohrzuckers mit Säuren sind nicht darstellbar, weil diese in den meisten Fällen zersetzend einwirken. Auch von der Nitrosaccharose ist nicht bekannt, ob sie als Derivat des Rohrzuckers oder seiner Zersetzungsproducte anzusehen ist. Man erhält dieselbe durch Behandlung von Rohrzucker mit Salpeter-Schwefelsäure bei niederer Temperatur, wobei sich jener in eine klebrige, unlösliche Masse verwandelt, die in der Siedehitze halbflüssig ist und stärker erhitzt verpufft.

Unter verschiedenen Einflüssen erleidet der Rohrzucker die unter dem Namen Inversion bekannte Spaltung in Dextrose und Laevulose. Diese Spaltung findet statt durch Einwirkung von Fermenten. E. M. RAOULT[3] hat angegeben, dass die Inversion einer reinen Rohrzuckerlösung bei völliger Abwesenheit von Luft und Fermenten lediglich unter der Wirkung des Lichtes stattfinden solle. Diese Angabe ist indess durch U. KREUSLER[4] widerlegt. Rohrzuckerlösungen in luftleeren, zugeschmolzenen Gefässen 11 Monate lang dem Sonnenlicht ausgesetzt, zeigten nach dem Oeffnen keine Spur von Inversion. Anders aber stellt sich die Sache, sobald absichtlich etwas Luft in den Gefässen gelassen wird. Ohne dass eigentlich Gährung eintritt, lassen sich mikroskopische Pilze beobachten, und es zeigt sich, dass etwa 52—90 p. C. des ursprünglichen Rohrzuckers Umwandlung in reducirenden Zucker erlitten haben. Die Versuche KREUSLER's sind noch bemerkenswerth wegen des eigenthümlichen Verhaltens der Lösungen zum polarisirten Licht. Eine in der angegebenen Weise langsam sich umändernde Rohrzuckerlösung zeigt nämlich eine viel stärkere Linksdrehung, als der Gesammtwirkung des noch vorhandenen Rohrzuckers und des entstandenen Invertzuckers zukommt, und nur in einem Fall, bei nahezu vollständiger Inversion (etwa 90 p. C. des Rohrzuckers) stimmte die beobachtete Ablenkung mit der berechneten nahezu überein. Es lässt dies beinahe vermuthen, dass bei sehr allmählicher, resp. unvollständiger Inversion zunächst ein Umwandlungsproduct von überwiegender Linksdrehung resultirt.

Die Inversion des Rohrzuckers tritt ferner ein durch längeres Erhitzen seiner wässrigen Lösung im geschlossenen Gefäss. 2—3 Grm. Rohrzucker in 30—40 C.-C. Wasser gelöst und 6 Stunden lang auf 130—135° erhitzt, werden vollständig in Invertzucker umgewandelt.[5]

---

[1] Vgl. GILL, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 4. Bd. S. 417.
[2] VIOLETTE u. MAUMENÉ *ibid.* 6. Bd. S. 265 u. 267.
[3] RAOULT, *Compt. rend.* 73. Bd. S. 1049.
[4] KREUSLER, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 14. Bd. S. 197.
[5] Vgl. PILLITZ, *ibid.* 10. Bd. S. 456 u. NICOL, *ibid.* 14. Bd. S. 177.

Am schnellsten und leichtesten gelingt die Inversion des Rohrzuckers durch Erhitzen mit verdünnten Säuren, und man bedient sich dieser Methode immer, wo es darauf ankommt, zu bestimmten Zwecken die Inversion herbeizuführen. Anorganische Säuren wirken jedenfalls energischer invertirend, als organische, und unter den ersteren soll wieder Salzsäure die Schwefelsäure an Wirkung übertreffen. DUBRUNFAUT[1] hat angegeben, dass Schwefelsäure nur halb so stark invertirend wirke, wie die äquivalente Menge Salzsäure, was indess von anderen Beobachtern wenigstens nicht hat bestätigt werden können. Man hat sich vielfach bemüht, Beziehungen zwischen allen wirksamen Elementen, Dauer des Erhitzens, Temperatur, Natur der Säure, Verhältniss zwischen Säure und Zucker und Concentrationsverhältnisse aufzustellen, und diese durch eine Formel auszudrücken, indess ohne Erfolg.[2] Bei der Mangelhaftigkeit der experimentellen Grundlagen, die sich in vielfachen Widersprüchen der einzelnen Beobachter über die Wirksamkeit der genannten Factoren zeigt, ist dies nicht anders zu erwarten.

Behufs quantitativer Bestimmung des Rohrzuckers hat C. NICOL[3] bestimmte Vorschriften zur Inversion gegeben. 1,25 Grm. Rohrzucker in 200 C.-C. Wasser gelöst und diese Lösung mit 10 Tropfen Salzsäure von 1,11 spec. Gew. versetzt, werden hiernach sicher und vollständig durch $^1/_2$stündiges Erhitzen im Wasserbade invertirt. Längeres Erhitzen ist nicht nothwendig, führt aber bei dem angegebenen Verdünnungsgrad auch noch nicht zu einem Verlust durch Caramelisirung. Grössere Mengen von Rohrzucker (3 Grm.) werden unter denselben Verhältnissen nicht vollständig invertirt. Löst man aber 3 Grm. Zucker in 400 C.-C. Wasser, setzt 20 Tropfen Salzsäure von obiger Stärke zu, und erwärmt ebenfalls 30 Minuten im Wasserbade, so findet gleichfalls vollständige Inversion statt.

Bei der Inversion findet eine Contraction statt, die von G. CHANCEL[4] für Zuckerlösung von verschiedenem Gehalt gemessen worden ist. CHANCEL hat den Versuch gemacht, mit Zugrundelegung seiner Resultate den Zuckergehalt einer Lösung aus der Contraction zu ermitteln, die sie bei der Inversion erleidet.

Bei stärkerem Erhitzen mit Wasser oder Säuren tritt eine tiefere Zersetzung ein. Erhitzt man Rohrzucker mit Wasser im geschlossenen Gefäss auf 160—170°, so scheidet sich nach LOEW[5] Kohle ab, unter Bildung von Ameisensäure, etwas Huminsubstanz und Kohlensäure. Es ist nicht bloss die Temperaturerhöhung, welche diese Zersetzung hervorruft, sondern die directe Wirkung des Wassers, denn erhitzt man Zucker mit Alkohol auf dieselbe Temperatur, so tritt keine Zersetzung ein, und ebenso bildet sich beim Erhitzen von Zucker mit Barytwasser nur in Nadeln anschiessender Zuckerbaryt. Bei noch stärkerem Erhitzen der

[1] DUBRUNFAUT, *Compt. rend.* 69. Bd. S. 1199.

[2] Vgl. WILHELMY, POGGENDORFF's *Ann. d. Phys. u. Chem.* 81. Bd. S. 413, 499; FLEURY, *Compt. rend.* 81. Bd. S. 823.

[3] NICOL, *loc. cit.*

[4] CHANCEL, *Compt. rend.* 74. Bd. S. 376.

[5] LOEW, *Zeitschrift f. Chemie* 1867, S. 510.

wässrigen Zuckerlösung auf 280° bildet sich massenhaft Kohlensäure, sehr reichlich feste, kohlige Masse, und wiederum, wie bei anderen Kohlehydraten, geringe Mengen von Brenzcatechin.

Da die erste Wirkung der Säuren auf Rohrzucker in dessen Inversion besteht, so sind die bei fortgesetzterer Einwirkung entstehenden tieferen Zersetzungsproducte natürlich identisch mit den aus Dextrose und Laevulose direct entstehenden. Wie R. Th. Simler[1] mitgetheilt hat, hat derselbe unter den Zersetzungsproducten des Rohrzuckers durch concentrirte Schwefelsäure eine Substanz erhalten, die stark fluorescirend ist und in dieser Hinsicht sogar die Chininlösung übertrifft. Die hierzu erforderlichen Bedingungen sind die folgenden: Von einer syrupdicken Rohrzuckerlösung bringt man 10 C.-C. in ein Becherglas und lässt 10 C.-C. concentrirte Schwefelsäure hinzulaufen. Die Flüssigkeit bräunt und schwärzt sich rasch, es tritt eine starke Reaction ein, und das Gemenge bläht sich auf unter Entwicklung von Ameisensäuredämpfen. In Kurzem gesteht aber alles zu einer festen, bröckligen Masse von Huminsubstanz. Nachdem das Gefäss etwas abgekühlt ist, setzt man 100—200 C.-C. destillirtes Wasser zu, schüttelt und lässt absitzen. Nach der Filtration hat man, im durchfallenden Licht betrachtet, eine vollkommen wasserklare Flüssigkeit, die auch im trüben Tageslicht prächtig blau fluorescirt. Der Versuch ist mir indess auch bei mehrfacher Wiederholung nie gelungen, es entstand eine schwach gelbliche Flüssigkeit, an welcher sich keine Spur von Fluorescenz wahrnehmen liess.

Unter den Zersetzungsproducten bei der Destillation des Rohrzuckers mit Aetzkalk oder Alkalien findet sich Aceton, sowie mehrere Condensationsproducte desselben: Metaceton $C_6H_{10}O$ und Isophoron $C_9H_{14}O$, vielleicht auch noch kohlenstoffreichere Glieder derselben Reihe.[2] Ausserdem entweichen Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe.

Durch Oxydationsmittel wird der Rohrzucker leicht angegriffen. Beim Verreiben mit Bleisuperoxyd oder chlorsaurem Kali tritt Entzündung und Explosion ein. Auch beim Kochen der wässrigen Lösung mit Bleisuperoxyd findet Oxydation statt, wobei sich Kohlensäure und Ameisensäure entwickeln. Durch Ozon wird der Rohrzucker schliesslich ebenfalls in alkalischer Lösung in Kohlensäure und Ameisensäure verwandelt, zeigt sich aber, wie allen Oxydationsmitteln gegenüber, widerstandsfähiger, als der Traubenzucker.

Salpetersäure erzeugt aus Rohrzucker Oxalsäure und Zuckersäure, wobei gleichzeitig Weinsäure als secundäres Product aus der Zuckersäure entsteht. Ein weiteres Product, welches nach dem Entfernen der Zuckersäure und Oxalsäure in der braunen Flüssigkeit bleibt, ist von Siewert[3] als Cassionsäure beschrieben worden. Die Formel derselben ist $C_5H_8O_7$. Behandelt man Rohrzucker mit Chlor und schliesslich mit Silberoxyd, so erhält man, wie aus dem Traubenzucker, Glykonsäure.

Die erste Wirkung der Temperaturerhöhung auf trockenen Rohrzucker

---

[1] Simler, *Chem. Central-Bl.* 1862, S. 378.
[2] Vgl. Benedict, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 162. Bd. S. 303.
[3] Siewert, *Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften* 14. Bd. S. 337.

besteht, wie früher (S. 220) erwähnt worden ist, in der Spaltung in Laevulosan und Traubenzucker. Bei stärkerem Erhitzen bilden sich unter zunehmendem Wasserverlust dunkel gefärbte Substanzen, die man als Caramel bezeichnet. Bei noch höherer Temperatur tritt vollkommene Zersetzung unter Entwicklung flüchtiger Producte ein. Anfangs geht ein schwach saures, gelbes Destillat über, dem dunkler gefärbte, trübe und endlich stark saure, dickflüssige Destillate folgen unter Entwicklung von Gasen. In der Retorte bleibt aufgeblähte Kohle zurück. Unter den Destillationsproducten hat man aldehyd- und acetonähnliche Substanzen beobachtet.

DIE NACHWEISUNG UND BESTIMMUNG DES ROHRZUCKERS.

§ 43.

Die Nachweisung des Rohrzuckers in Flüssigkeiten ist leicht, sobald diese keine anderen Kohlehydrate enthalten. Er ist dann unzweifelhaft erkennbar durch sein Verhalten zum polarisirten Licht und zu alkalischer Kupferlösung, mit welcher er direct behandelt nur nach und nach eine geringe Ausscheidung von Kupferoxydul giebt, sofort und reichlich aber, wenn man ihn vorher mit verdünnten Säuren behandelt, d. h. invertirt hat. Schwieriger gestaltet sich die Aufgabe, wenn es sich darum handelt, Rohrzucker neben anderen Kohlehydraten zu bestimmen. Naturgemäss handelt es sich hierbei namentlich um die reducirenden Zucker, Dextrose und Laevulose, da diese es hauptsächlich sind, welche in Gesellschaft des Rohrzuckers angetroffen werden.

Die FEHLING'sche Kupferlösung kann nur mit Vorsicht zur Unterscheidung von reducirendem Zucker und Rohrzucker angewandt werden. Wenn letzterer auch nicht direct Kupferoxydul abscheidet, so erfährt er doch bei längerem Erwärmen mit dem alkalisch reagirenden Reagens langsam eine Inversion und wird daher reducirend. Diese Inversion durch das Alkali, somit also die Reductionsfähigkeit des Rohrzuckers, tritt aber so langsam ein, andererseits die Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul durch den in der Flüssigkeit vorhandenen, fertig gebildeten Invertzucker so rasch, dass die qualitative Nachweisung des letzteren neben Rohrzucker nicht zweifelhaft gemacht wird. Tritt schon bei gelindem Erwärmen und sehr schnell in der zu prüfenden, mit dem Kupferreagens versetzten Flüssigkeit ein Niederschlag auf, so kann man denselben als von fertig gebildetem Invertzucker bewirkt ansehen. Bleibt dagegen bei kurzem und gelindem Erwärmen der Niederschlag von Kupferoxydul aus, so darf man ebenso sicher auf die Abwesenheit eines reducirenden Zuckers schliessen.[1]

---

[1] L. POSSOZ hat (*Compt. rend.* 75. Bd. S. 1836) eigenthümlicher Weise angegeben, dass eine FEHLING'sche Flüssigkeit, in welcher das freie Alkali durch Zusatz von doppeltkohlensaurem Alkali oder durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt sei, sich bei 60—95° ohne

Auch die S. 208 erwähnte Pikrinsäuremethode kann man zur Erkennung von Dextrose neben Rohrzucker benutzen. Letzterer wirkt nach BRAUN nicht reducirend auf die Pikrinsäure.

Eine Kupferlösung, welche auf Rohrzucker ohne allen Einfluss ist und daher zur Nachweisung von Invertzucker benutzt werden kann, erhält man nach CAMPANI[1] durch Vermischung einer concentrirten Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit einer verdünnten Lösung von krystallisirtem essigsauren Kupferoxyd. Zu etwa 5 C.-C. dieser Lösung setzt man von der auf reducirenden Zucker zu prüfenden Flüssigkeit und erhitzt zum Sieden. Ist letzterer zugegen, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und setzt nach kurzer Zeit einen gelben Niederschlag ab. Das überschüssige Bleioxyd wirkt hierbei als Bindemittel der aus dem Kupfersalz frei werdenden Essigsäure.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers neben Rohrzucker mit Hülfe alkalischer Kupferlösung ist nicht möglich, weil durch die längere Zeitdauer, die ein quantitativer Versuch beansprucht, die Reductionsfähigkeit des Rohrzuckers herbeigeführt wird. Lässt man eine Rohrzuckerlösung von bekanntem Gehalt, die man auf reducirenden Zucker untersuchen will, in eine abgemessene, im Kochen erhaltene Quantität FEHLING'scher Kupferlösung in streng vorgeschriebener Weise eintropfen, so hängt die Menge der verbrauchten Zuckerlösung nach SCHEIBLER[2] lediglich davon ab, wie rasch oder langsam man operirt. Bei raschem Eintropfenlassen in kleinen Zeitpausen wird man viel Zuckerlösung bis zur Endreaction verbrauchen, bei langsamer Ausführung der Operation früher die Endreaction erreichen, kurz, man wird nach Belieben die wechselndsten Resultate erhalten können. Es ist daher unstatthaft, die Analyse der Gemische von Rohrzucker und reducirendem Zucker mittels FEHLING'scher Kupferlösung auszuführen, falls man genaue und nicht nur relativ richtige Resultate erzielen will.

Zur Bestimmung, ob ein in einer Flüssigkeit vorhandener Körper Dextrin oder Rohrzucker ist, kann man sich, wenn andere Mittel (Polarisation, Krystallisation) fehlschlagen, der § 38 erwähnten combinirten Kupfer-Jodquecksilbermethode bedienen.

Eine mikrochemische Nachweisung des Rohrzuckers ist bei dem Mangel eines speciellen Reagens auf denselben unmöglich. Es kann sich höchstens um die Auffindung nicht reducirender Kohlehydrate handeln, indem man wie bei dem Nachweis des Traubenzuckers verfährt, die Schnitte mit Kupfervitriollösung durchtränkt und mit Kalilauge erwärmt. Entsteht hierbei in den Zellen eine blaue Flüssigkeit, ohne dass rothes Oxydul auftritt, so kann allerdings Rohrzucker vorhanden sein, möglicherweise aber auch ein anderes nicht reducirendes Kohlehydrat, wie Dextrin etc., oder überhaupt ein Körper, der die Löslichkeit des Kupferoxyds in

---

Einwirkung auf Rohrzucker zeige. Diese Angaben widersprechen allen Erfahrungen. Die nach dieser Vorschrift hergestellte Kupferlösung scheidet denn auch, wie zu erwarten war, schon für sich bei kurzem Erhitzen Oxydul ab.

[1] CAMPANI, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 11. Bd. S. 321.

[2] SCHEIBLER, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 5. Bd. S. 928.

alkalischer Flüssigkeit zu vermitteln im Stande ist. Zu dieser Klasse gehören aber bekanntlich eine Menge Substanzen, die mit den Kohlehydraten gar nichts zu thun haben. Organische Säuren, Proteïnsubstanzen, und deren nächste Abkömmlinge (Leucin) vermögen sämmtlich Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu halten, und es dürfte schwierig sein, auf Grund geringer Farbenunterschiede, welche die Lösung des Metalls je nach dem Vermittler der Löslichkeit zeigt, sich für die eine oder die andere Möglichkeit zu entscheiden.

DIE SYNANTHROSE.

§ 44.

Diese Zuckerart wurde erst 1870 von POPP[1] in den Knollen der Synanthereen nachgewiesen. Dargestellt wurde die Substanz aus den Knollen von *Dahlia variabilis,* ein geeignetes Material sind auch die von *Helianthus tuberosus.* Der ausgepresste Saft wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt, zur Extractconsistenz gebracht und so lange mit kleinen Mengen Alkohol behandelt, bis der Rückstand sich als optisch inactiv erweist. Um das noch beigemengte Inulin zu entfernen, wird die Substanz in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und in ätherhaltigen, absoluten Alkohol gegossen, wobei die Synanthrose als völlig weisse, amorphe Masse fällt. Dieselbe wird mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Formel der Synanthrose ist $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, nach längerem Trocknen $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sie ist amorph, sehr hygroskopisch und an der Luft zerfliesslich, löst sich leicht in verdünnntem Alkohol und in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die Lösungen sind optisch inactiv. Ihr Geschmack ist fade und nicht im Entferntesten süss. Durch Hefe wird die Synanthrose in Gährung versetzt, doch findet dieselbe viel langsamer statt, als sie z. B. bei dem Traubenzucker sich einstellt, denn gleiche Mengen beider Zuckerarten, welche nebeneinander über Quecksilber mit Hefe versetzt sind, brauchen nach TOLLENS und E. DIECK[2] sehr verschiedene Zeit zur Vollendung ihrer Gährung. Während die Gährung des Traubenzuckers bei einem Versuch in 4 Tagen beendet war, sodass die entwickelte Kohlensäure nach dieser Zeit nicht mehr zunahm, gelangte bei der Synanthrose die Kohlensäure-Entwicklung erst nach 14 Tagen zur Ruhe, und das Volumen des Gases betrug nur etwa $^2/_3$ des aus dem Traubenzucker gewonnenen.

Die wässrige Lösung der Synanthrose wird durch Bleizucker, Bleiessig, Kalk- und Barytwasser nicht gefällt. Eine alkoholische Lösung

---

[1] POPP, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 156. Bd. S. 181.

[2] TOLLENS'u. DIECK, HENNEBERG's *Journal f. Landwirthschaft* 24. Jahrg. S. 117.

giebt mit Barytwasser einen voluminösen Niederschlag von $C_{12}H_{18}Ba_2O_{11}$, derselbe ist amorph, zersetzt sich an der Luft leicht unter Anziehung von Feuchtigkeit und Kohlensäure, und löst sich schwer in Wasser. Alkoholischer Bleiessig fällt aus alkoholischer Synanthrose-Lösung die Bleiverbindung $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$, sie ist ebenfalls amorph, bildet in Stücken eine glasartig opake Masse von sprödem, muschligen Bruch und ist, vollkommen trocken, viel beständiger als die Barytverbindung. Trägt man die Synanthrose in ein Gemenge von 1 Thl. concentrirter Salpetersäure und 2—2,5 Thle. Schwefelsäure vorsichtig ein, so scheidet sich Nitrosynanthrose allmählich als harzartiger Körper aus, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure eine fast weisse, spröde Masse bildet, die sich in Alkohol löst, in Wasser weniger leicht löslich, als die reine Synanthrose, und explosiv ist.

Die Synanthrose reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Erst bei lange anhaltendem Kochen tritt allmählich Reduction ein unter Zersetzung der Substanz. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird die optisch inactive Synanthrose in Dextrose und Laevulose verwandelt und dreht dann genau doppelt so stark wie Invertzucker aus Rohrzucker: $\alpha = -54{,}09^0$. Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie auch beim Erhitzen auf 140—145° im trockenen Zustand, wobei unter Gasentwicklung und Bildung von etwas Caramel Dextrose und gährungsunfähiges Laevulosan entsteht. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt Synanthrose schon in der Kälte, jedoch nicht so stark wie den Rohrzucker. Chromsäure oder Bleisuperoxyd bilden aus der Synanthrose Ameisensäure, beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht Zuckersäure und Oxalsäure, Weinsäure konnte nicht sicher nachgewiesen werden.

DIE MALTOSE.

§ 45.

Dubrunfaut[1] hat 1847 angegeben, dass der bei der Einwirkung von Malz auf Stärke entstehende Zucker nicht mit dem Traubenzucker identisch sei und hat ihn daher mit dem Namen Maltose bezeichnet. Diese Angabe, lange bezweifelt, hat in neuerer Zeit durch O'Sullivan und E. Schulze[2] Bestätigung wenigstens in so weit gefunden, als bei dem Malzprocess, wenn vielleicht auch nicht als Endproduct, eine bestimmt von der Dextrose verschiedene, wohl charakterisirte Zuckerart entsteht, für welche daher der von Dubrunfaut eingeführte Name beibehalten worden ist.

Man erhält die Maltose nach Schulze in folgender Weise: Nachdem die Stärke bei 60° mittels reiner Diastase verzuckert ist, dunstet man die Lösung bis auf ein geringes Volumen ein und versetzt mit Weingeist, wodurch ein Niederschlag entsteht, der nach dem Ansehen noch

[1] Dubrunfaut, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 21. Bd. S. 178.
[2] Schulze, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 1047.

Dextrin enthält. Die davon abgegossene Lösung wird zum Syrup verdunstet, und letzterer mit starkem Weingeist ausgekocht. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung von dem Ungelösten abgegossen und über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Die gelöste Substanz scheidet sich an den Wandungen und am Boden des Gefässes anfangs in der Regel als Syrup aus, in demselben zeigen sich aber bald kleine Krystalle und bei längerem Verweilen unter der Mutterlauge verwandelt sich die syrupartige Substanz vollständig in eine weisse Krystallmasse. Löst man dieselbe in Wasser, verdunstet zum dünnen Syrup und lässt diesen längere Zeit an einem kühlen Ort stehen, so beginnt er zu krystallisiren und verwandelt sich schliesslich in einen Brei feiner, weisser Krystalle. Dieselben werden auf ein Filter gebracht, mit etwas verdünntem Weingeist gewaschen, abgepresst und an der Luft getrocknet. Sie bilden dann eine vollkommen weisse, harte, aus sehr feinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Masse.

Sowohl die aus Weingeist als die aus Wasser erhaltenen Krystalle enthalten Krystallwasser und besitzen die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Bei 100—110° verlieren sie dieses Wasser. Im Aeusseren sind sie den Traubenzucker-Krystallen sehr ähnlich, sie unterscheiden sich von diesen aber, ausser durch ihre Elementarzusammensetzung, durch ihr grösseres Rotationsvermögen und durch ihr Verhalten zu FEHLING'scher Flüssigkeit. Die specifische Drehkraft der wasserfreien Substanz wurde von SCHULZE = + 149,5° gefunden. Das Reductionsvermögen der Maltose ist geringer als das des Traubenzuckers. 100 Thle. Maltose reduciren erst soviel Kupferoxyd wie 66—67 Thle. Dextrose.

Beim Kochen der wässrigen Maltoselösung mit verdünnter Schwefelsäure nimmt das Reductionsvermögen für FEHLING'sche Flüssigkeit rasch zu und wird schliesslich ein solches, wie es der Annahme entspricht, dass die Maltose unter Wasseraufnahme in Dextrose übergeht. Durch Behandlung mit Diastase konnte dagegen merkwürdiger Weise das Reductionsvermögen der Maltoselösung nicht geändert werden. DUBRUNFAUT giebt an, dass auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkekleister als Uebergangsproduct Maltose sich bilde, welche dann bei längerem Erhitzen in Dextrose übergeht. Man könnte demnach die Maltose als einen zwischen Dextrin und Traubenzucker stehenden Körper betrachten.

DIE MYCOSE ODER TREHALOSE.

§ 46.

Die Mycose wurde 1833 von H. A. L. WIGGERS[1] im Mutterkorn entdeckt und als neue Zuckerart erkannt, bald hierauf indess von LIEBIG und PELOUZE[2] für Mannit erklärt, bis 1857 MITSCHERLICH[3] wieder die

[1] WIGGERS, *Annalen d. Pharmacie* 1. Bd. S. 173.
[2] LIEBIG u. PELOUZE, *ibid.* 19. Bd. S. 283.
[3] MITSCHERLICH, *Journ. f. prakt. Chemie* 73. Bd. S. 65.

Richtigkeit der Beobachtungen von WIGGERS ausser allen Zweifel setzte. Den zweiten Namen, Trehalose, erhielt diese Substanz durch BERTHELOT[1], welcher die Mycose in der sogenannten Trehala auffand, ohne zunächst wenigstens ihre Identität mit der Mycose zu erkennen. Als Trehala bezeichnet man rundliche, etwa olivengrosse, wahrscheinlich aus Syrien stammende Concretionen, welche nach GUIBOURT das Product eines Rüsselkäfers *Larinus nidificans* sind. Dieses Insect verzehrt die Zweige einer Echinops-Art, giebt aber die aufgenommenen Substanzen zum grossen Theil wieder von sich, um sich jene Hülle zu construiren. In der Trehala finden sich etwa 29 p. C. Zucker, welcher zum grössten Theil aus Mycose besteht. Ausser in der Trehala hat man die Mycose noch in vielen Pilzen nachgewiesen, namentlich, abgesehen von dem Mutterkorn, in nicht unbedeutender Menge im Hollunderschwamm *Fungus Sambuci*, in *Agaricus muscarum*, bis zu 10 p. C. der Trockensubstanz, in *Mucor mucedo*, *Aethalium septicum*[2] u. A.

Zur Darstellung der Mycose aus Mutterkorn wird die fein gepulverte Substanz mit Wasser ausgezogen, das Extract mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, und das Filtrat, nach Abscheidung des darin enthaltenen Bleis durch Schwefelwasserstoff, zu Syrupsconsistenz eingedampft. Bei längerem Stehen der concentrirten Flüssigkeit bilden sich Krystalle, die durch Abspülen mit Alkohol und Umkrystallisiren rein erhalten werden. Aus 2 Kilogrm. Mutterkorn erhielt MITSCHERLICH nur 2 Grm. Mycose, aus dem Mutterkorn eines Jahrgangs sogar nichts. Aus der Trehala zieht man die Mycose mittels siedenden Alkohols aus und lässt die zum Syrup eingedampfte Lösung längere Zeit stehen, wobei sich allmählich Mycose-Krystalle bilden, die durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle zu reinigen sind.

Die Mycose krystallisirt rhombisch. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol, nicht in Aether. Ihre Zusammensetzung ist ausdrückbar durch $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Sie schmelzen bei 100° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die zu einer amorphen, erst nach längerer Zeit krystallinisch werdenden Masse erstarrt. Bei 100° geben die Mycosekrystalle nur wenig Wasser ab, bei 130° aber 2 Mol., wobei die Masse sich aufbläht und später wieder fest wird. Der Rückstand giebt beim weiteren Erhitzen kein Wasser ab, schmilzt bei 210° und bräunt sich bei noch stärkerem Erhitzen, wobei Caramelgeruch bemerkbar wird. Soweit erhitzte Mycose giebt bei dem freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung wieder unveränderte Krystalle von Mycose, denen etwas nicht krystallisirender Zucker beigemengt ist. Die Mycose-Krystalle schmecken süss; ihre wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene stark nach rechts. MITSCHERLICH fand für krystallwasserhaltige Mycose aus Mutterkorn $\alpha = +173°$, BERTHELOT für seine Mycose aus der Trehala $\alpha = +199°$ für den gelben Strahl. Es ist das der einzige

[1] BERTHELOT, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 55. Bd. S. 272.

[2] Vgl. MUENTZ, *Compt. rend.* 76. Bd. S. 649, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 1788, STICKEL, *Archiv d. Pharm.* [2] 119. Bd. S. 242.

Unterschied zwischen den sonst in allen anderen Eigenschaften gleichen Körpern von verschiedener Abstammung. Die Ursache dieser Differenz ist nicht aufgeklärt, man weiss nicht, ob hier ein Beobachtungsfehler zu Grunde liegt. Das Rotationsvermögen der wasserfreien Mycose aus Trehala ist 220°.

Gegen alkalische Kupferlösung verhält sich Mycose wie Rohrzucker. Durch Alkalien oder alkalische Erden wird die Mycose nicht verändert. In einer verdünnten, sowie in einer concentrirten Natronlösung gelöst und damit gekocht, bräunt sich die Lösung nicht im Mindesten. In rauchender Schwefelsäure löst sich die Mycose ohne Zersetzung, die Lösung ist farblos, wird sie bis 100° erhitzt, so findet eine Zersetzung unter starker Bräunung statt. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich unter sehr schwacher Wärmeentwicklung auf, Wasser scheidet aus der Lösung eine klebrige Masse aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Erhitzt verpufft diese Substanz schwach. Mit gewöhnlicher Salpetersäure erhitzt entsteht aus Mycose Oxalsäure. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure findet eine Abnahme des Polarisationsvermögens statt und die Flüssigkeit wird reducirend. Die Drehung stimmt zuletzt nahe mit einer Dextroselösung von entsprechendem Gehalt überein.

DIE MELEZITOSE.

§ 47.

Diese von BERTHELOT[1] entdeckte Zuckerart findet sich in der Manna von Briançon, einem Exsudat des Lerchenbaumes (*Pinus larix*), das früher als Arzneimittel gebraucht wurde. Zur Isolirung aus diesem Rohmaterial zieht man mit kochendem Alkohol aus, welcher den Zucker löst, dampft zur Syrupsconsistenz ein, und überlässt den Rückstand längere Zeit der Ruhe, wobei die Melezitose auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt werden kann. Dieser Zucker bildet monokline Prismen, dem Rohrzucker vergleichbar. Er schmeckt süss wie Traubenzucker, und daher natürlich schwächer süss als Rohrzucker. Bei 110° getrocknet ist die Formel der Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint sie Krystallwasser zu enthalten, verliert dasselbe aber so leicht durch Verwitterung, dass es sich nicht mit Genauigkeit bestimmen lässt. Der Schmelzpunkt der Melezitose liegt bei 140°, die geschmolzene Masse bildet eine transparente Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Substanz. In Wasser ist die Melezitose leicht löslich, beinahe unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem, gewöhnlichen Alkohol. Das moleculare Rotationsvermögen ist + 94,1°. Durch Kochen mit Kalilauge wird der Zucker nicht zerstört, alkalische Kupferoxydlösung wird nicht reducirt. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure,

[1] BERTHELOT, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 55. Bd. S. 282.

chleimsäure. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefel-
ird die Melezitose in eine Zuckerart verwandelt, welche alkalische
ösung reducirt, ein viel geringeres Rotationsvermögen ebenfalls
chts besitzt und leicht in Gährung versetzt wird, während die
derte Melezitose nur schwierig und unvollständig zur Gährung zu
ist.

DIE MELITOSE.

§ 48.

ı sog. australische Manna, welche von verschiedenen Eucalyptus-
usgesondert wird, enthält einen schon früher von JOHNSTON[1] iso-
rystallisirbaren Bestandtheil, welcher von BERTHELOT[2] genauer
ht und als Melitose bezeichnet worden ist. Dieser Zucker
sirt, durch Wasser aus der Manna ausgezogen, in feinen, verfilzten
deren Zusammensetzung die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,H_2O$[3] ent-
Sie sind in Wasser leicht löslich, die Lösung dreht die Polari-
bene etwa um 88° nach rechts (für den gelben Strahl). Bei 100°
die Melitose 2 Mol. Wasser, bei 130° das letzte Mol., wobei
chon eine tiefere Zersetzung der ganzen Substanz bemerkbar wird.
rstündigem Erhitzen mit Baryt auf 100° wird die Melitose nicht
rt. Alkalische Kupferlösung wird nicht reducirt. Beim Kochen
lünnter Schwefelsäure entsteht jedoch ein reducirender Körper,
leichzeitig das Drehungsvermögen sinkt. Hefe bringt bei gelinder
die Lösung von Melitose zur Gährung. In der Flüssigkeit findet
ch vollendeter Gährung eine eigenthümliche, zuckerartige, von
LOT als Eucalyn bezeichnete Substanz, deren Menge die Hälfte
ı Gewicht der angewandten Melitose ausmacht. Es findet hierbei
ıltung in einen gährungsfähigen Zucker, der durch die Gährung
wird, und in das nicht gährungsfähige Eucalyn statt. Des letzteren
ist $C_6H_{12}O_6$. Man kann daher die Spaltung wahrscheinlich durch
chung

$$\underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{Melitose}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Eucalyn}}$$

ken. Das Eucalyn ist ein schwach süss schmeckender Syrup, dem
onst die Eigenschaften eines Zuckers fehlen. Es ist nicht gährungs-
d reducirt Kupferoxyd weder direct, noch nach dem Kochen mit
ten Säuren.

INSTON, *Journ. f. prakt. Chemie* 29. Bd. S. 485.
RTHELOT, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 46. Bd. S. 66.
dieser Weise wird die Formel jetzt gewöhnlich geschrieben, weil der Zucker in
ıstigen Verhalten der Rohrzuckergruppe zugehört. BERTHELOT schrieb ursprüng-
$_{24}O_{12} + 2\,H_2O$, weil nur 2 Mol. Wasser sich ohne gleichzeitig stattfindende
setzung austreiben lassen (vgl. den Text).

DER MILCHZUCKER.

§ 49.

Da dieser im Thierreich so verbreitete Zucker im Pflanzenreich wenigstens noch nicht bestimmt nachgewiesen worden ist, so entzieht er sich hier der Besprechung. Eine Beobachtung, die das Vorkommen des Milchzuckers im Pflanzenreich wahrscheinlich macht, theilt A. BOUCHARDAT[1] mit. Derselbe untersuchte eine von dem Sapotillbaum, *Achras sapota*, angeblich herstammende Extractprobe, die schon jahrelang in einer Sammlung aufbewahrt worden war. Als diese Substanz durch Auskochen mit Alkohol erschöpft worden war, blieb ein Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren die chemischen Eigenschaften des Milchzuckers zeigte. Der ausgepresste Saft einer reifen Frucht von *Achras sapota*, den BOUCHARDAT hierauf untersuchte, gab aber schliesslich zum grössten Theil einen unkrystallisirbaren Stoff, welcher mit Salpetersäure Schleimsäure lieferte. Es ist klar, dass diese letztere Thatsache nicht zur Bestätigung der ersten Beobachtung benutzt werden kann, da die gefundene Schleimsäure ebenso gut aus Gummi als aus Milchzucker stammen kann. Wie gross die Zuverlässigkeit ist, dass jene untersuchte Probe, in welcher Milchzucker aufgefunden wurde, wirklich nur vegetabilischen Ursprungs gewesen sei, lässt sich natürlich nicht beurtheilen.

V.

DIE PROTEÏNSUBSTANZEN.

DAS ASPARAGIN.

§ 50.

In sehr vielen Pflanzen tritt, immer im Zellsaft gelöst, namentlich in gewissen Entwicklungszuständen, ein chemisch sehr wohlbekannter Körper auf, über dessen noch vor Kurzem sehr fragliche Bedeutung man sich jetzt sehr bestimmte Vorstellungen gebildet hat, seit PFEFFER[2] seine nahen Beziehungen zu den Proteïnsubstanzen dargethan hat. Dieser letztere Umstand mag es rechtfertigen, wenn hier diese Substanz, die vom rein chemischen Gesichtspunkt mit den Proteïnsubstanzen nichts zu thun hat, mit unter dem diesen gewidmeten Abschnitt behandelt wird.

---

[1] BOUCHARDAT, *Compt. rend.* 73. Bd. S. 462.
[2] PFEFFER, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 8. Bd. S. 530.

Das Asparagin, dessen Formel im wasserfreien Zustand $C_4H_8N_2O_3$, im sserhaltigen $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$ ist, wurde bereits 1805 von L. N. VAUQUEN und P. J. ROBIQUET in dem Spargel, den Schösslingen von *Asparagus ficinalis* entdeckt und seitdem vielfach beobachtet. Eine Zusammenellung der Pflanzen, in denen man bis jetzt Asparagin gefunden hat, ben A. und TH. HUSEMANN in ihrem bekannten Lehrbuch.[1] Von Pflann, die auch bei ausdrücklicher Untersuchung in dieser Richtung sich paraginfrei erwiesen haben, erwähnt PFEFFER die sowohl im Dunklen s im Licht erzogenen Keimpflänzchen von *Cucurbita Pepo, Ricinus mmunis, Specularia speculum* und *Brassica Rapa.*

Da bis vor Kurzem eine Methode zur quantitativen Bestimmung des sparagins fehlte, so sind die meisten Angaben über die Menge seines orkommens in einzelnen Pflanzen jedenfalls eher zu niedrig als zu hoch. e sind einfach durch Abscheidung des Asparagins mittels Alkohols aus m Saft und Wägen desselben gewonnen worden, und geben insofern in gutes Gesammtbild, als sie sich auf verschiedene, ohne nähere Anben nicht vergleichbare Einheiten beziehen. Es wird angegeben, wie el Asparagin aus einem bestimmten Volumen Saft, aus einem bestimmten ewicht, oder einer bestimmten Zahl Keimpflänzchen hat gewonnen wern können. Immerhin zeigen diese unvollkommenen Bestimmungen, dass h das Asparagin in vielen Fällen sehr bedeutend anhäufen kann, so ss schon daraus auf die hervorragende Bedeutung dieser Substanz für n Stoffwechsel Schlüsse gezogen werden können.

DESSAIGNES und J. CHAUTARD[2] haben die Menge Asparagin bemmt, die sich aus einem bekannten Volumen Saft darstellen liess. e erhielten aus

1 Liter Saft von	Erbsenkeimpflanzen	9,2 Grm.	Asparagin
1 „ „ „	Bohnenkeimpflanzen	14,0 „	„
1 „ „ „	Schminkbohnenkeimpflanzen	5,6 „	„
1 „ „ „	Wickenkeimpflanzen[3]	9,2 „	„

Ganz besonders massenhaft tritt das Asparagin in den Keimpflanzen n *Lupinus luteus* auf. 100 Gew.-Thle. des hypocotylen Glieds bei 100° trocknet enthalten 10,5, 100 Gew.-Thle. der Wurzel 10,6 Grm. Asparagin ch A. BEYER.[4] Zu beiden Bestimmungen wurden Keimpflanzen verwandt, ren Entwicklung bis zu der Zeit vorgeschritten war, wo die Samenhale von den Cotyledonen noch nicht gesprengt war, und Wurzel und

[1] HUSEMANN, *Pflanzenstoffe* S. 671.

[2] DESSAIGNES u. CHAUTARD, *Journ. f. prakt. Chemie* 45. Bd. S. 50.

[3] In HUSEMANN, *Pflanzenstoffe* S. 672, findet man angegeben: „DESSAIGNES und CHAUAD erhielten aus 1 Liter Saft von Wickenkeimen 9—40 Grm. Asparagin." Diese Zahlen ben PFEFFER (*loc. cit.* S. 552) zu einigen Bemerkungen über die Existenz übersättigter paraginlösungen innerhalb der Pflanzenzelle Veranlassung gegeben. Die Originalabhandg von DESSAIGNES und CHAUTARD (*Journ. de Pharmacie et de Chimie* [3] 13. Bd. S. 241) steht r nicht zu Gebote, ist indess die Uebersetzung im *Journ. f. prakt. Chemie* (*loc. cit.*) richtig, beruht die Angabe von HUSEMANN auf einem Irrthum, und es fällt damit auch das, was EFFER bezüglich der übersättigten Lösung vermuthet hat. Die betreffende Stelle am irten Ort lautet nämlich: „Zehn Liter guter Samen erzeugten 409 Grm. Asparagin."

[4] BEYER, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 9. Bd. S. 168.

hypocotyles Glied eine Länge von 1—1,5 Zoll erreicht hatten. In einer späteren Periode, die durch das Emportreten der Cotyledonen über die Erde und ihre beginnende Ergrünung charakterisirt ist, steigt diese Menge noch. 100 Gew.-Thle. des hypocotylen Glieds enthalten dann 14,65, der Wurzel 15,0 Grm. Asparagin, während nun auch in den Cotyledonen eine geringe 1,45 p. C. betragende Menge von Asparagin wahrnehmbar wird. Im Ganzen enthalten 1000 Stück der bei 100° getrockneten Keimpflanzen der 2. Periode 2,612 Grm. Asparagin. Da diese 1000 Stück nach BEYER 77,74 Grm. wiegen, so enthalten also die Pflänzchen dieser Periode 3,4 p. C. Asparagin auf die Trockensubstanz bezogen. Die zu diesen Versuchen dienenden Keimpflänzchen waren bei Lichtzutritt erzogen worden. Zu welcher enormen Höhe jedoch unter Umständen für die ganze Keimpflanze von *Lupinus luteus* der Asparagingehalt steigen kann, zeigen Bestimmungen von E. SCHULZE und W. UMLAUFT.[1] Es wurden hierzu Pflänzchen verwandt, die bei Lichtabschluss in destillirtem Wasser gezogen waren und eine Länge von 10—12 Centim. erreicht hatten. Der Asparagingehalt wurde theils in der alten Weise durch Abscheidung mittels Alkohols und directe Wägung, theils nach einer später (§ 51) zu erwähnenden Methode zur quantitativen Bestimmung des Asparagins ermittelt. Auf die erste Weise erhielten SCHULZE und UMLAUFT 17,7, auf die zweite 19,9 p. C. wasserfreies Asparagin, bezogen auf die Trockensubstanz. Die letztere Zahl ist jedenfalls die richtigere, da, wie die Genannten bemerken, es zu erwarten ist, dass die durch directe Abscheidung gewonnene Zahl etwas zu niedrig ausfallen muss, insofern als es nicht wohl möglich ist, das Asparagin ganz vollständig durch Krystallisation zu gewinnen. Man kann also sagen, dass in runder Zahl $^1/_5$ der Trockensubstanz der unter solchen Umständen erhaltenen Keimpflanzen von *Lupinus luteus* aus Asparagin besteht.

Es liegen endlich noch einige Angaben vor über die Asparaginmengen, welche in gewissen Zeiten aus einem gegebenen Gewicht Samen durch dessen Keimung entstehen können. Die im Dunklen erwachsenen Keimpflanzen von 246 Stück = 201 Grm. Bohnen (welche selbstverständlich nicht mehr das ursprüngliche Gewicht der zum Keimen ausgelegten Samen besassen) gaben BOUSSINGAULT[2] nach 20 Tagen 5,4 Grm. Asparagin, oder, in Procenten der ursprünglich angewandten Samen ausgedrückt, 2,4 p. C., und ziemlich übereinstimmende Zahlen habe ich[3] mit Hülfe meiner quantitativen Methode (vgl. § 51) mit Erbsenkeimlingen erhalten. Ich liess abgewogene Erbsenmengen in destillirtem Wasser keimen, wobei zu den Keimpflanzen der einen Reihe das Licht Zutritt hatte, während es von denen der zweiten Reihe abgehalten wurde. Nach bestimmter Zeit wurden die Pflanzen gesammelt, ohne zu trocknen mit Vermeidung jeden Verlustes zerrieben, und in dem Brei das Asparagin bestimmt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate ausgedrückt in Procenten der ursprünglich

[1] SCHULZE u. UMLAUFT, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 18. Bd. S. 1.
[2] BOUSSINGAULT, *Compt. rend.* 58. Bd. S. 917.
[3] SACHSSE, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 17. Bd. S. 88.

vandten lufttrockenen Samenmengen. Es enthalten Erbsenkeimzen, erzogen

	im Dunklen	im Licht
nach 6 Tagen	0,46 p. C. Asparagin	0,69 p. C. Asparagin
„ 10 „	0,92 „ „	1,32 „ „
„ 15 „	2,68 „ „	2,50 „ „
„ 24 „	7,04 „ „	6,94 „ „

etzten nach 24 Tagen unterbrochenen Versuche sind in ihrem Re- als etwas zweifelhaft anzusehen, weil sich die fast ganz erschöpften edonen im Zustand hochgradiger Fäulniss befanden, ein Umstand, uf die Bestimmung von Einfluss gewesen sein kann. Die nach iger Versuchsdauer erhaltenen Resultate stimmen ziemlich nahe mit erwähnten Resultate BOUSSINGAULT's mit Bohnen nach 20tägiger dauer überein. Im Uebrigen tritt bei den Erbsen ein Unterschied hen dem Asparagingehalt der Keimpflanzen, je nachdem sie im Licht im Dunklen aufgewachsen sind, nicht hervor. Die absoluten Mengen lieselben. Da aber im ersteren Fall ein höheres Gewicht an geern-Trockensubstanz zurückbleibt, als im letzteren, so folgt weiter, dass, en auf die geerntete Trockensubstanz, etiolirte Keimpflanzen von n procentisch an Asparagin reicher sein müssen, als ergrünte.

Als Bedingung für die Entstehung des Asparagins in den Pflanzen man häufig in den Lehrbüchern der Chemie die Abwesenheit des s angegeben, eine Meinung, wofür indess auch in der älteren Literatur hr schwache Stützpunkte aufzufinden sind, denn abgesehen von einem ch R. PIRIA's[1], den er indess später selbst corrigirt hat, existirt lich nur eine Angabe PASTEUR's[2], die hierfür beweisend angeführt n könnte. Derselbe erhielt aus etiolirten Wickenkeimlingen, die im len nach 2—3 Wochen 30—60 Centim. lang geworden waren, Grm. Asparagin pro Liter ausgepressten Saftes, während grüne npflanzen, einige Tage vor der Blüthe gesammelt, keine Spur davon . Selbstverständlich ist dieser Versuch PASTEUR's, im Licht der en Auffassung über die Bedeutung des Asparagins betrachtet, wegen ngleichen Entwicklungsstadiums der Dunkel- und Lichtpflanzen für welche Schlussfolgerung gänzlich unbrauchbar. Alle übrigen Beter wissen nichts von einem derartigen Unterschied. PIRIA konnte tiolirten Wickenkeimpflanzen dieselbe Asparaginmenge darstellen, us solchen, die sich an sonnigen Orten entwickelt hatten, und zu gleichem Resultat ist noch neuerdings A. COSSA[3] gekommen. Auch Erbsen findet man, wie früher erwähnt, dieselben absoluten Mengen agin, gleichgültig ob man ergrünte oder etiolirte Keimpflanzen dem ch unterwirft, und die gelbe Lupine, am Licht gekeimt, enthält r noch über 3 p. C. Asparagin, wenn auch hier ein bedeutender schied den etiolirten Pflanzen gegenüber sich geltend macht, die ich 20 p. C. davon enthalten.

PIRIA, *Annales de Chim. et de Phys.*.[3] 22. Bd. S. 160.
PASTEUR, *ibid.* 31. Bd. S. 70.
COSSA, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 15. Bd. S. 182.

Das Entstehen des Asparagins in dem keimenden Samen ist also ganz sicher unabhängig von der Einwirkung des Lichts, dagegen zeigt das Beispiel von Lupinus, dass allerdings Abschluss oder Zutritt von Licht auf die Menge des zu einem gewissen Zeitpunkt in der Pflanze vorhandenen Asparagins von Einfluss sein kann, während umgekehrt das Beispiel der Erbsen zeigt, dass dies nicht unter allen Umständen der Fall zu sein braucht. Zur Erklärung dieser scheinbar verwickelten Verhältnisse ist es nothwendig, zuerst die Bedeutung des Asparagins für den pflanzlichen Stoffwechsel ins Auge zu fassen.

Nach Boussingault[1] besitzt das Asparagin die Qualität eines dem thierischen Harnstoff vergleichbaren Auswurfsstoffs. Eine Pflanze erzeugt dasselbe in den ersten Lebensstadien selbst am Licht, solange mehr Kohlenstoff durch Verbrennung zerstört, als durch Reduction assimilirt wird. Sobald die sich entwickelnden Blätter über die in der Dunkelheit befindlichen Wurzeln das Uebergewicht erlangen, und somit die Assimilation überwiegt, wird kein Asparagin mehr erzeugt, es wird sogar das bestehende wieder zerstört. Fehlt diese modificirende Wirkung des Lichts, wie bei den im Dunklen wachsenden Pflanzen, so kann sich das Asparagin anhäufen. Da nach Boussingault's eignen vielfachen Versuchen ein Stickstoffverlust während der Lebensdauer der Pflanze nicht stattfindet, so kann diese modificirende Wirkung des Lichts doch nur darin bestehen, dass das Asparagin in andere stickstoffhaltige Verbindungen wieder umgewandelt wird. Diese Aeusserungen Boussingault's sind interessant, weil sie in unklarer Weise bereits einige der Grundzüge der schönen Hypothese erkennen lassen, durch welche Pfeffer die Bedeutung des Asparagins für den Stoffwechsel aufgeklärt hat.

Die Asparaginproduction dient nach Pfeffer, wenigstens bei den Papilionaceen und Mimosen, der Fortleitung der Proteïnstoffe. Es ist eine Form, in welcher der Stickstoff der Reserveproteïnstoffe der Samenlappen entleert wird, ganz einerlei, ob das Licht Zutritt hat oder nicht, um nach den Verbrauchsorten zu wandern und dort wieder zu Proteïnstoffen umgewandelt zu werden. Die Zweckmässigkeit einer solchen Einrichtung liegt auf der Hand, wenn man erwägt, dass das Asparagin als diffusionsfähige Krystalloïdsubstanz eine vor den nicht diosmirenden Proteïnsubstanzen ganz besondere Beweglichkeit voraushaben, und dass seine Regeneration zu Proteïnstoffen an den Verbrauchsorten einen dauernden Nachstrom des an anderen Orten producirten Asparagins bedingen muss. Uebrigens ist zu beachten, dass selbst in den asparaginhaltigsten Keimpflanzen sich ausserdem noch fortwandernde Proteïnstoffe verfolgen lassen. Das Asparagin ist also nicht die einzige Form, in welcher sich diese bewegen. Bei *Lupinus luteus*, wo, wie früher erwähnt, so massenhaft Asparagin vorhanden ist, führen trotzdem die langgestreckten, dünnwandigen Zellen der Gefässbündel in allen Organen des Keimpflänzchens, wie bei allen Pflanzen, einen an eiweissartigen Stoffen reichen Zellinhalt, und ganz gleich verhält es sich bei der Wicke, Erbse und anderen Papilionaceen.

[1] Boussingault, *loc. cit.*

Die Annahme, dass Asparagin aus Proteïnstoffen entsteht und wieder diese umgewandelt wird, bedarf eigentlich kaum eines Beweises. rsteres folgt mit Nothwendigkeit aus der Thatsache, dass in ruhenden ımen keine anderen stickstoffhaltigen Substanzen in genügender Menge ɔrhanden sind, als die Proteïnstoffe, die als Quelle für die Asparagin-·oduction angesehen werden könnten. Uebrigens hat die Chemie zur enüge gezeigt, dass aus Proteïnstoffen bei verschiedenen Reactionen hr leicht Asparagin entstehen kann (vgl. § 60). Aus den gleichen ründen folgt auch die Nothwendigkeit, die Regeneration von Proteïn-offen aus Asparagin zuzugeben. Da das Asparagin in späteren Perioden der Pflanze verschwindet, ohne dass andere stickstoffhaltige Körper, s Proteïnstoffe, in reichlicher Menge sich bilden, und da das anfängliche ickstoffcapital der Pflanze erhalten bleibt, so muss der sämmtliche ickstoffgehalt des Asparagins wieder in Proteïnsubstanz übergehen.

In welcher Weise hat man sich nun den Rückbildungsprocess der roteïnsubstanzen aus Asparagin vorzustellen. Für die Beurtheilung dieses ɔcesses liefern zunächst die Beobachtungen PFEFFER's über die Ver-eilung des Asparagins und der Kohlehydrate in den Keimpflanzen von *ıpinus luteus* Anhaltepunkte. PFEFFER sagt darüber: „Bei *Lupinus eus*, übrigens auch bei anderen Papilionaceen, stimmt Auftreten und rtheilung des Asparagins ganz mit dem Vorkommen von Glucose ɛrein. Bei der beginnenden Keimung bilden sich beide zunächst in ırzel und hypocotylem Glied, nächstdem im Stiel der Samenlappen l endlich in diesen selbst. Von den Cotyledonen aus erfüllen beide ıffe die parenchymatischen Zellen des Grundgewebes — in den Fibro-ıalsträngen ist weder Asparagin noch Glucose nachzuweisen — bis hr oder weniger dicht unter die Vegetationspunkte, an denen sie gleich-ɔig verschwinden. In dieser Weise ist das Asparagin bis zur völligen tleerung der Reserveproteïnstoffe, welche bei Lupinus erst nach Voll-lung einiger Laubblätter beendigt ist, zu verfolgen, damit verschwindet aber auch und ist fernerhin nirgends in der Pflanze nachzuweisen, d auch ferner nicht bei Neubildung von Seitensprossen gebildet, wie ıuch bei der Einwanderung der Reservestoffe in die reifenden Samen ht auftritt."

Aus diesen Beobachtungen lässt sich der Schluss ziehen, dass das ɔschwinden des Asparagins im Zusammenhang steht mit dem Ver-winden des Zuckers, dass also bei der Rückbildung der Proteïnstoffe Asparagin der Zucker in irgend einer Weise betheiligt sein muss. ɜser Schluss wird durch weitere Versuche PFEFFER's[1] zur Gewissheit oben. Es geht aus denselben hervor, dass bei Mangel an Kohle-lraten auch unter sonst günstigen Bedingungen eine Rückbildung von ɔteïnstoffen aus Asparagin nicht stattfinden kann. Die betreffenden ɔsuche wurden mit *Lupinus luteus* ausgeführt, der Mangel an Kohle-lraten wurde künstlich dadurch erzeugt, dass der im Licht wachsenden ıanze durch möglichsten Abschluss von Kohlensäure die Gelegenheit Bildung von Kohlehydraten durch Reduction abgeschnitten wurde.

[1] PFEFFER, *Bot. Zeitg.* 1874 S. 249.

Die Ausführung geschah in folgender Weise: Die Samen wurden in gewöhnliche Gartenerde gepflanzt, und der Topf unter eine tubulirte, einer Glasplatte luftdicht aufgepasste, grössere Glasglocke gestellt. Dem Tubulus war ein etwa 20 Millim. weites Glasrohr luftdicht eingesetzt, das mit Bimstein und Kalistücken gefüllt wurde, ausserdem stand noch neben dem Blumentopf ein Schälchen mit Kalilauge. Unmittelbar unter dem Tubulus war eine flache Glasscheibe aufgehängt, welche zur Aufnahme grösserer Stücke geschmolzenen Chlorcalciums diente, wodurch das Beschlagen der Glocke mit Wassertropfen fast ganz vermieden wurde, sodass sich die Pflanze bezüglich der Transpiration in ziemlich normalen Verhältnissen befand. Unter diesen Umständen war die Glocke stets mit einem Gasgemenge erfüllt, das, von dem Kohlensäuremangel abgesehen, sicherlich niemals erheblich von der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft abwich. Controlleversuche mit Pflanzen, die sich in ganz gleichen Apparaten, die aber kein Kali enthielten, befanden, zeigten, dass unter diesen Umständen ein normales Wachsthum möglich war.

Die bei Kohlensäureabschluss keimenden Lupinen entwickelten sich bis zur Entfaltung des zweiten Laubblattes, wie die unter normalen Bedingungen befindlichen Pflanzen, das dritte Laubblatt kam aber niemals zur vollständigen Entfaltung. Auf dieser Entwicklungsstufe verharrten die Pflanzen, bis sie endlich nach 25—35 Tagen zu Grunde gingen. Auch zu diesem Zeitpunkt ist Asparagin noch massenhaft und anscheinend in nicht oder nicht wesentlich geringerer Menge als in solchen Pflanzen zu finden, welche bei Lichtabschluss erwuchsen. Glucose dagegen ist in den bei Abschluss von Kohlensäure cultivirten, am Ende ihrer Entwicklung stehenden Keimpflanzen nicht, Stärke nur in den Schliesszellen der Spaltöffnungen zu finden. Ganz ähnlich, wie bei diesen, ist die Vertheilung des Asparagins bei den im Dunklen gekeimten Lupinen, Glucose fehlt diesen ebenfalls.

Hieraus folgt also die Nothwendigkeit der Gegenwart eines Zuckers, wenn Asparagin zu Proteïnstoffen regenerirt werden soll. Weiter giebt aber derselbe Versuch einen Einblick in die Art der Zersetzung, die stattfindet, wenn Proteïnstoffe in Asparagin übergehen. Man könnte sich diesen Process derartig verlaufend denken, dass die Proteïnsubstanzen durch einen Spaltungsprocess in Asparagin und Kohlehydrate zerfielen, diese gemeinsam nach den Verbrauchsorten wanderten, um sich dort wieder zu Proteïnsubstanz zu vereinigen. Die Unhaltbarkeit dieser Vorstellung zeigt nun eben der Versuch Pfeffer's. Fände nur eine Spaltung und Wiedervereinigung statt, so müsste der Vorgang in den unter Kohlensäureabschluss cultivirten Pflanzen ebensowohl von statten gehen können, wie in den in gewöhnlicher Luft wachsenden. Es muss also das Spaltungsstück, welches neben Asparagin bei der Zersetzung der Proteïnsubstanzen entsteht, unbrauchbar sein zur Regeneration der letzteren, entweder, weil es vielleicht weiter in andere Verbindungen umgewandelt, oder weil es durch Athmung in Gestalt von Kohlensäure und Wasser vollständig aus der Pflanze entfernt wird.

Der Zucker, welcher nachgewiesenermassen zur Regeneration der Proteïnsubstanz aus Asparagin erforderlich ist, ist also kein Spaltungs-

stück der Proteïnsubstanzen, sondern muss zu diesem Zweck entweder von den stickstofffreien Reservestoffen des Samens geliefert werden, oder, wenn deren Menge hierzu nicht ausreichend ist, durch Assimilation und Reduction von Kohlensäure neu beschafft werden. Letzteres ist, wie gezeigt, bei der gelben Lupine der Fall, welche zur Klarstellung dieser Thatsache insofern in ganz besonders günstiger Lage ist, als sie neben einer ungemein grossen, 60 p. C. betragenden Menge von Proteïnstoffen und einer daraus hervorgehenden, sehr bedeutenden Menge von Asparagin nur etwa 34 p. C. stickstofffreie Reservestoffe, Fett, Zellstoff etc. mit eingeschlossen, enthält. Diese Quantität ist nicht hinreichend, um neben dem durch Athmung bedingten Verlust eine zur Rückbildung des sämmtlichen Asparagins nöthige Menge von Zucker zu liefern, und es ist daher die Lupine für diesen Zweck auf die Neubeschaffung des Zuckers durch Assimilation angewiesen.

Es fragt sich nun, in welcher Weise der Uebergang des Asparagins in Proteïnstoffe unter Beihülfe von Zucker zu denken ist. Versuche, die ich selbst angestellt habe, direct durch Einwirkung von Asparagin auf Dextrose, wenn auch nicht Proteïnsubstanzen, so doch stickstoffhaltige Derivate des Zuckers zu erhalten, sind ohne jeglichen Erfolg geblieben. Aehnliche Versuche sind auch von anderer Seite[1] ausgeführt worden, wie es scheint, ebenfalls ohne Resultat. Im Folgenden soll der Versuch gemacht werden, zu zeigen, dass dieser Umwandlungsprocess wahrscheinlich gar nicht in dieser einfachst denkbaren Weise verlaufen wird.

Zur Vergleichung der Zusammensetzung zwischen dem Asparagin und einer Proteïnsubstanz, dem Legumin, dient folgende, von PFEFFER gegebene Tabelle, in welcher die Zusammensetzung des Asparagins für 100 Gew.-Thle., die des Legumins für 125,5 Gew.-Thle. angegeben ist. Letztere ist die Zahl, die man erhält, wenn man annimmt, dass die 100 Gew.-Thle. Asparagin ohne Stickstoffverlust in Legumin[2] übergegangen sind:

	Legumin	Asparagin	Differenz
C	64,9	36,4	+ 28,5
H	8,8	6,1	+ 2,7
N	21,2	21,2	0
O	30,6	36,4	— 5,8
	125,5	100,0	

Es müssen hiernach Kohlenstoff und Wasserstoff aufgenommen, Sauerstoff dagegen abgegeben werden, wenn der ganze Stickstoffgehalt des Asparagins in Legumin übergehen soll. Der Kohlenstoff und Wasserstoff, der hierbei aufgenommen werden muss, müsste aus dem Zucker stammen. Diese ganze, unter Aufnahme eines Kohlenwasserstoffs und Austritt von Sauerstoff erfolgende Reaction erscheint so schwierig und entbehrt so aller Analogie, dass es angezeigt erscheint, nach einem Ausweg zu suchen. Ein solcher wird aber gefunden, und die Thatsache des Ueberganges von

[1] Vgl. HENNEBERG, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 16. Bd. S. 184.

[2] Bei dieser Berechnung hat PFEFFER die folgenden procentischen Werthe für das Legumin zu Grunde gelegt: 51,48 C, 7,02 H, 16,77 N, 24,33 O, 0,40 S.

Asparagin in Proteïnsubstanz erscheint dann vergleichbar mit einer sch[illegible] längst bekannten chemischen Reaction auf einem anderen Gebiete, we[illegible] man annimmt, dass der erste Act bei diesem Process in einem Wass[illegible]verlust besteht, den das Asparagin zu erleiden hat, und dass weiter di[illegible] wasserärmere Verbindung sich mit einer aus den Kohlehydraten hervorgehenden kohlenstoff- und wasserstoffreichen, aber auch sauerstoffhaltigen Verbindung vereinigt.

Das Moleculargewicht des krystallwasserfreien Asparagins $C_4H_8N_2O_3$ ist 132, zieht man hiervon $2H_2O$ ab, so bleibt $C_4H_4N_2O$ mit dem Moleculargewicht 96, oder aus 100 Gew.-Thln. Asparagin werden 73 Gew.-Thle. $C_4H_4N_2O$. Diese 73 Gew.-Thle. enthalten 36,4 Thle. C, 3,0 Thle. H, 21,2 Thle. N, 12,1 Thle. O. In der folgenden Tabelle findet sich demnach angegeben, wie viel Gew.-Thle. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgenommen werden müssen, wenn diese 73 Gew.-Thle., die ursprünglich aus 100 stammen, ohne Verminderung des Stickstoffs zu Legumin werden sollen

	Legumin	$C_4H_4N_2O$	Differenz
C	64,9	36,4	+ 28,5
H	8,8	3,0	+ 5,8
N	21,2	21,2	0
O	30,6	12,1	+ 18,5

Man kann nun weiter das atomistische Verhältniss berechnen, in welchem die Zahlen der Differenz unter einander stehen, und erhält hierbei, allerdings mit einigem Zwang, die Formel $C_{2,5}H_5O$. Will man sonach die Entstehung von Proteïnsubstanz aus Asparagin durch eine Formel ausdrücken, so kann man schreiben

$$\underbrace{x(C_4H_8N_2O_3)}_{\text{Asparagin}} - 2xH_2O + xC_{2,5}H_5O = \text{Proteïnsubstanz}$$

Zur Gewinnung eines näheren Einblicks in die Reaction handelt es sich nun zunächst um die Natur der in dieser Gleichung auftretenden Glieder. Der Ausdruck $C_{2,5}H_5O$ besitzt die Formel der Aldehyde der fetten Reihe $C_nH_{2n}O$, und demnach könnte man diese Substanz als ein Aldehyd oder ein Gemenge von solchen ansehen, sofern die Grundlagen, auf denen diese Formel aufgebaut ist, nicht allzu schwankend wären. Indess lassen sich auch noch andere Wahrscheinlichkeitsgründe dafür geltend machen, dass in der That das Proteïnmolecül, oder wenigstens ein Theil desselben, zu Stande kommt durch Vereinigung von Aldehyden mit durch Wasseraustritt entstandenen Asparaginresten.

Die Verbindung $C_4H_4N_2O$ kann nämlich offenbar angesehen werden als das Nitril der Aepfelsäure $C_2H_3(HO)(CN)_2$. Die Reaction, die hier vorausgesetzt wird, lautet also dann: Es verbinden sich Aldehyde mit dem durch Wasserverlust aus Asparagin entstandenen Nitril der Aepfelsäure zu Proteïnsubstanz, und hierfür liegt wenigstens eine, wenn auch entfernte Analogie vor. Es ist dies die allgemein bekannte Reaction, bei welcher sich das Nitril der Ameisensäure oder die Blausäure H.CN mit den Aldehyden verbindet zu den Substanzen der Glycinreihe, Alanin

eucin etc. Wie das einfachste bekannte Nitril diese Körper, so erzeugen urch die entsprechende Reaction complicirtere Nitrile gewissermassen omplicirtere Glycinverbindungen, nämlich die Proteïnkörper. Diese Auf- assung des Processes hat wenigstens den Vorzug, einen thatsächlich vor- anden en Vorgang auf ein Schema zurückzuführen. Der Versuch, sie xperimentell zu bestätigen, hat mir bis jetzt kein gutes Resultat ergeben. ch erhitzte Asparagin mit Furfurol im geschmolzenen Rohr mehrere Stunden lang auf 120°. Das Product bestand aus einem dunkelbraun gefärbten, vollständig unlöslichen Körper mit 9 p. C. Stickstoff. Die weitere Analyse wurde der unerquicklichen Eigenschaften der Substanz wegen nicht ausgeführt. Selbstverständlich wäre auch bei besserem Ge- lingen keine Proteïnsubstanz als Product zu erwarten gewesen. Das Molecül dieser Körper ist, wie man aus ihren Zersetzungen weiss, viel zu complicirt, um aus einer so einfachen Reaction hervorgehen zu können. Es lässt sich vermuthen, dass auch noch andere Nitrile hierbei eine ähn- liche Rolle spielen werden, wie sie dem Aepfelsäurenitril beigelegt worden ist. Bereits ist das Leucin in einigen Pflanzen gefunden worden. Es lässt sich vermuthen, dass das aus diesem durch Wasserverlust hervorgehende Leucinsäurenitril $C_5H_{10}(HO).CN$ sich ebenfalls mit Aldehyden zu verbin- den im Stande sein wird. Andere Glieder der Glycinreihe, wie Alanin etc., die unter den Zersetzungsproducten der Proteïnstoffe aufgefunden worden sind, werden vermuthlich bei tiefgreifenden Zersetzungen derselben inner- halb der Pflanzen ebenfalls noch nachgewiesen werden. Der obige Satz lautet also dann erweitert: Die Proteïnsubstanzen entstehen durch Ver- bindung complicirter Nitrile mit Aldehyden. Hierbei spielt das Nitril der Aepfelsäure, nach der Massenhaftigkeit des auftretenden Asparagins zu schliessen, die Hauptrolle.

Ueber die Herkunft der zur Vollendung dieser Reaction nothwen- digen Aldehyde wird man nicht in Zweifel sein können. Da durch das Experiment die Kohlehydrate als unumgänglich nothwendig hierzu nach- gewiesen worden sind, so liegt ihre Bedeutung wahrscheinlich darin, dass sie, durch einen im Protoplasma verlaufenden Oxydationsprocess in Alde- hyde verwandelt, in dieser Gestalt den Nitrilen das nöthige Material zur Bildung von Proteïnsubstanz darbieten.

Abgesehen von diesen chemischen Gesichtspunkten lassen sich mit dem Nachweis, dass das Asparagin zur Regeneration der Proteïnsubstanz der stickstofffreien Reservestoffe bedarf, die mannichfach widersprechenden Angaben über die Abhängigkeit des Asparagins vom Licht auf das Ein- fachste erklären. In allen Pflanzen, in welchen eine bedeutende Menge von Kohlehydraten vorhanden, ist das Auftreten des Asparagins voll- kommen unabhängig vom Licht, weil jene genügt, um dieses vollständig in Proteïnsubstanz überzuführen. Es ist dies der Fall bei den Erbsen und, wie es scheint, auch bei den Wicken. Deshalb enthalten die Keimpflanzen derselben gleiche Mengen von Asparagin, mögen sie nun im Licht oder in der Dunkelheit cultivirt werden. Bei Pflanzen, die dagegen nur geringe Mengen von Kohlehydraten enthalten, wird sich andererseits in der Dunkelheit das Asparagin anhäufen können, weil dasselbe aus Mangel an Kohlehydraten nicht in Proteïnsubstanz übergehen kann. Es wird dagegen

am Licht und bei Kohlensäurezutritt verschwinden, weil dann diesem Mangel durch Assimilation abgeholfen werden kann. Dieser Fall liegt vor bei den Lupinen.

Eine ähnliche, bedeutungsvolle Rolle, wie bei den Papilionaceen, spielt nach PFEFFER das Asparagin auch bei den Mimosen. Geringere Bedeutung scheint es bei anderen Pflanzen zu haben, wie man wenigstens aus dem geringen und bald vorübergehenden Auftreten schliessen muss. Bei *Tropaeolum majus* ist das Asparagin nur in den ersten Keimungsstadien zu finden, allerdings in ziemlich erheblicher Menge, um weiterhin zu verschwinden, gleichviel ob die Pflanze im Dunklen oder im Licht cultivirt wird. Die in den Samenlappen noch in ziemlicher Menge vorhandenen Proteïnstoffe werden weiterhin entleert, ohne Asparaginbildung. Eine ähnliche transitorische Asparaginbildung beobachtete PFEFFER noch bei *Silybum marianum, Helianthus tuberosus* und beim Mais.

Neben dem Asparagin hat man in einem Fall auch eine andere Amidosubstanz mit Sicherheit beobachtet, das Leucin. Dasselbe wurde von GORUP-BESANEZ[1] in Wickenkeimpflanzen aufgefunden und später auch von COSSA[2] in derselben Pflanze beobachtet. Ungekeimte Wicken enthalten kein Leucin, dasselbe entsteht demnach erst während der Keimung aus den Reservestoffen des Samens. Zu seiner Isolirung aus den Keimpflanzen werden diese unter Zusatz von etwas Wasser tüchtig ausgepresst und der so erhaltene Saft sofort aufgekocht, wodurch sämmtliche Eiweisskörper entfernt werden. Das Filtrat von dem Eiweisscoagulum wird sofort mit einem grossen Ueberschuss Alkohol von 90 p. C. gefällt. Der durch Alkohol gefällte Niederschlag enthält die grösste Menge des Asparagins und stickstofffreie Substanzen. Das Filtrat, vom Alkoholniederschlag concentrirt, scheidet zuerst noch etwas Asparagin, dann aber Leucin aus. Durch diese Methode der Darstellung wird die Vermuthung, dass das Leucin erst während der Operation durch Zersetzung der Eiweisskörper entstehe, abgeschnitten. Die Pflanzen, in denen GORUP das Leucin nachgewiesen, waren bei nur spärlichem Lichtzutritt (mit Ausschluss allen directen Samenlichts) erzogen worden und 2, 3 oder 4 Wochen alt. — Nach DRAGENDORFF ist auch das von H. REINSCH im weissen Gänsefuss, *Chenopodium album*, aufgefundene sog. Chenopodin mit dem Leucin identisch.[3]

DIE NACHWEISUNG UND BESTIMMUNG DES ASPARAGINS.

§ 51.

Da ein specifisches Reagens auf Asparagin fehlt, so ist man zu seiner Nachweisung immer auf seine Abscheidung und die Untersuchung seiner allgemeinen Eigenschaften angewiesen. Bei der Leichtigkeit, mit welcher

[1] GORUP-BESANEZ, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 569.
[2] COSSA, *ibid.* 8. Bd. S. 1357.
[3] Vgl. HUSEMANN, *Pflanzenstoffe* S. 100.

ich Asparagin abscheiden und durch Umkrystallisiren reinigen lässt, ist ie Aufgabe, einen fraglichen Stoff als Asparagin zu erkennen, eine sehr eichte. Denselben Weg kann man auch einschlagen, wo es sich um Nachveisung des Asparagins in mikroskopischen Schnitten handelt, nur dass ier von allen chemischen und physikalischen Eigenschaften nur seine sehr harakteristische Krystallform allein zur Diagnose benutzt werden kann. Nach PFEFFER verfährt man hierbei je nach Umständen in verschiedener Weise. Findet sich Asparagin in der Pflanze in grösserer Menge, wie dies z. B. bei den Lupinen zu gewissen Zeiten der Fall ist, so kann man es unmittelbar in den Zellen in Krystallen niederschlagen, indem man Schnitte von solcher Dicke, dass nicht alle Zellen geöffnet sind, in absoluten Alkohol, welcher sich in einem Uhrschälchen befindet, wirft und durch Herumschwenken das Eindringen des Alkohols befördert. Dass dieses schnell geschieht, ist wichtig, weil sonst viel Asparagin aus den Zellen diosmirt, welches sich theilweise wohl auf der Schnittfläche ausscheidet, zum Theil aber auch ganz austritt und sich in Kryställchen an den Wänden des Uhrschälchens absetzt. Sind die Gewebe zu arm an Asparagin, so gelingt dessen Nachweis in der angegebenen Weise nicht mehr, wohl aber, indem man mässig dicke Schnitte auf den Objectträger legt und nun zu diesen Alkohol treten lässt, mit der Vorsicht, dass derselbe nicht zu schnell in die Zellen eindringt, damit das Asparagin aus diesen heraus diosmiren kann. Dasselbe schiesst dann in der Nähe des Schnitts oder auch auf demselben in leicht kenntlichen Krystallen an, welche bei nicht zu geringer Menge erhebliche Grösse erreichen können.

Zwei Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung des Asparagins benutzt werden können, sind von mir angegeben worden. Die erste[1] derselben beruht auf der bekannten Thatsache, dass sich eine Lösung des Asparagins durch längeres Kochen mit Salzsäure zerlegen lässt in Asparaginsäure und Chlorammonium nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_8N_2O_3}_{\text{Asparagin}} + HCl + H_2O = \underbrace{C_4H_7NO_4}_{\text{Asparaginsäure}} + H_4NCl$$

Ist man dann im Stande, den als Salmiak ausgetretenen Stickstoff zu bestimmen, so hat man an demselben ein Mass für das vorhandene Asparagin. 14 Thle. dieses Stickstoffs entsprechen 132 Thln. Asparagin. Da weder Asparagin noch Asparaginsäure im Geringsten von dem unterbromigsauren Natron angegriffen werden, so kann man sonach zur Asparaginbestimmung auf die mit Salzsäure genügend gekochte Flüssigkeit das Verfahren von W. KNOP[2] anwenden und den als Salmiak ausgetretenen Stickstoff im Azotometer bestimmen. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man löst die Substanz, in welcher das Asparagin zu bestimmen ist, in 100 C.-C. Wasser, setzt 10 C.-C. gewöhnliche Salzsäure zu und kocht eine Stunde lang am Rückflusskühler. Unter diesen Verhältnissen wird sicher

[1] Vgl. SACHSSE, *Journ. f. prakt. Chemie N. F.* 6. Bd. S. 118.

[2] KNOP, *Chem. Central-Bl.* 1860, S. 257; vgl. auch *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 9. Bd. S. 225.

alles Asparagin in Asparaginsäure verwandelt, wenn man es mit Quantitäten von etwa 50—300 Milligrm. zu thun hat. Die Flüssigkeit wird dann nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisirt und hierauf dem KNOP'schen Verfahren unterworfen. Auf diese einfache Weise kann man allerdings nur verfahren, wenn man sicher ist, dass in der Flüssigkeit, in welcher das Asparagin bestimmt werden soll, ausser dem aus diesem entstehenden Chlorammonium keine anderen Substanzen enthalten sind, welche mit unterbromigsaurem Natron Gas entwickeln. Ist dies, wie bei allen Pflanzensäften, welche lösliche Proteïnstoffe enthalten können, zu befürchten, so hat man dies zu berücksichtigen. Es geschieht dies vor Allem dadurch, dass man die schädlichen Stoffe vorher durch passende Fällungsmittel möglichst aus der Flüssigkeit entfernt, dann aber so, dass man die letztere vor dem Kochen mit Salzsäure in zwei gleiche Theile theilt, und den einen Theil direct, den anderen Theil erst nach dem Kochen mit unterbromigsaurem Natron schüttelt. Entwickelt sich in dem ersteren Fall ebenfalls Gas, so hat man dessen Volumen von dem Volumen des zweiten Versuchs abzuziehen und nur die Differenz auf Asparagin umzurechnen. Als Belege für das Verfahren führe ich einige von den früher erhaltenen Resultaten an. Hierbei wurden zur Controlle abgewogene Asparaginmengen unter 10 Grm. gepulverte Erbsen gemischt, ausgekocht[1], und das Asparagin in der geschilderten Weise bestimmt. Es wurde Asparagin

angewandt	wiedergefunden
0,0485	0,0483
0,1195	0,1150
0,1973	0,1905
0,0633	0,0631

Die angeführte Methode eignet sich zur Bestimmung des Asparagins, ist aber zur Bestimmung anderer, amidartiger Substanzen, die man neben Asparagin als Zersetzungsproducte der Eiweisskörper in den Pflanzen zeitweilig erwarten kann, oder bereits aufgefunden hat, unbrauchbar. Weder Glycocoll, noch Leucin, noch, wie hiernach zu erwarten ist, die übrigen Glieder derselben Reihe, noch Tyrosin etc. entwickeln mit unterbromigsaurem Natron Stickstoff[2], oder lassen sich dem Asparagin analog in einen damit Stickstoff entwickelnden Körper durch einfache Operationen überführen.

Aus diesem Grunde habe ich noch ein weiteres Verfahren aufzufinden gesucht, welches die Bestimmung aller dieser Körper gestattet.[3] Dasselbe gründet sich auf die bekannte Zersetzung dieser Amidosubstanzen durch salpetrige Säure, bei welcher ausser dem Stickstoff der salpetrigen Säure der sämmtliche Stickstoff der Amidosubstanz entwickelt wird, sobald diese nur 1 Atom Stickstoff im Molecül enthält, z. B.:

---

[1] Ueber das bei der Extraction eingeschlagene Verfahren vgl. die citirte Abhdlg.
[2] Vgl. HUEFNER, *Journ. f. prakt. Chemie N. F.* 3. Bd. S. 1.
[3] Vgl. SACHSSE, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 17. Bd. S. 321.

$$\underbrace{2(C_4H_7NO_4)}_{\text{Asparaginsäure}} + N_2O_3 = \underbrace{2(C_4H_6O_5)}_{\text{Aepfelsäure}} + H_2O + 4N$$

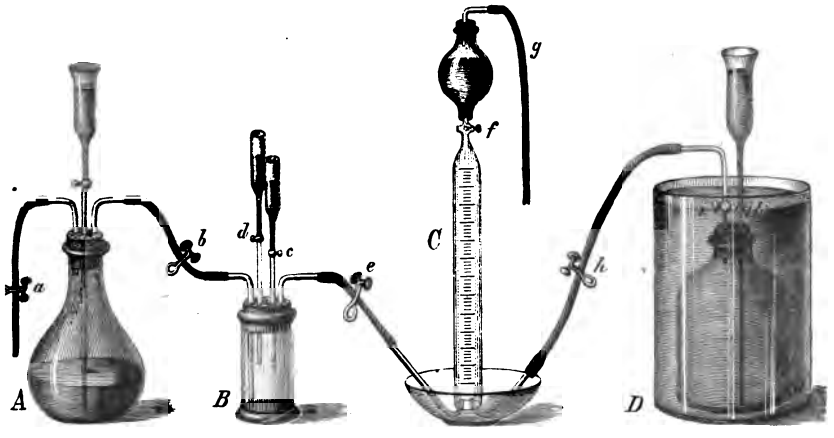
$$\underbrace{2(C_6H_{13}NO_2)}_{\text{Leucin}} + N_2O_3 = \underbrace{2(C_6H_{12}O_3)}_{\text{Leucinsäure}} + H_2O + 4N$$

$$\underbrace{2(C_9H_{11}NO_3)}_{\text{Tyrosin}} + N_2O_3 = 2(C_9H_{10}O_4) + H_2O + 4N$$

Es entsprechen somit 28 Gew.-Thle. Stickstoff 133 Asparaginsäure, 131 Leucin, 181 Tyrosin.

Das Verfahren bietet insofern eigenthümliche Schwierigkeiten, als die freie salpetrige Säure, die zu der Reaction nothwendig ist, bekanntlich sehr leicht und fortwährend in Stickoxydgas und Salpetersäure zerfällt, so dass sich dem durch die Einwirkung derselben auf die Amidosubstanz freiwerdenden Stickstoff immer mehr oder minder grosse Mengen von Stickoxyd beimengen, die behufs Messung des Stickstoffs natürlich beseitigt werden müssen. Letzteres geschah bei meinem älteren Verfahren durch Eisenvitriollösung, neuerdings hat P. Brumme, der auf meine Veranlassung Versuche zur Verbesserung der Methode unternahm, gezeigt, dass freier Sauerstoff für denselben Zweck ein viel handlicheres Mittel darstellt.

Fig. 11.



Der zur Ausführung der Bestimmung nothwendige Apparat ist in Fig. 11 dargestellt. *A* ist eine Kohlensäureentwicklungsflasche mit zwei Ausströmungsrohren, *a* und *b*, und dem Trichterrohr zum Nachfüllen der Säure. *B* ist das etwa 100 C.-C. fassende Zersetzungsgefäss, dessen Stopfen von vier Röhren luftdicht durchsetzt wird, von denen zwei zum Ein- und Ableiten des Gases bestimmt, zwei andere *c* und *d* mit luftdichten Glashähnen versehene Trichterröhren sind. *C* ist das mit dem Glashahn *f* ver-

sehene und von diesem an getheilte Messrohr, welches über demselben noch eine Erweiterung trägt. Es wird mit Kalilauge gefüllt, in der Weise, dass man es in eine mit Kalilauge gefüllte Schale stellt und dann bei geöffnetem Hahn *f* an dem Kautschukschlauch *g* so lange saugt, bis nicht allein das Messrohr, sondern auch die darüber befindliche Erweiterung gefüllt sind. Hierauf schliesst man den Hahn *f*. *D* ist eine etwa 1 Liter fassende, mit einem Tubulus am Boden versehene Glasflasche, welche als Sauerstoffgasometer dient. Der Sauerstoff, mit dem sie gefüllt ist, muss frei von Stickstoff sein und wird aus chlorsaurem Kali gewonnen. Um ihn sicher aufbewahren zu können, wird das ganze Gasometer in einen weiten mit Wasser gefüllten Cylinder untergetaucht, was man dadurch bewerkstelligt, dass man in das Gasometer, sobald es mit Sauerstoff gefüllt ist, bei geöffneten Hähnen *i* und *k* durch *k* so lange Quecksilber einlaufen lässt, bis dessen Gewicht dem Auftrieb des untergesenkten Gasometers das Gleichgewicht hält. Das Gasometer muss so weit eingesenkt sein, dass auch noch die Hähne *i* und *k* unterhalb des Wasserspiegels liegen, so dass ein vollkommener Wasserverschluss erzielt wird. An das Ausströmungsrohr *i* setzt der mit dem Quetschhahn *h* verschliessbare Kautschukschlauch an.

Zur Ausführung der Operation bringt man die zu bestimmende Substanz in etwa 10—15 C.-C. Wasser gelöst, oder in festem Zustand mit dieser Wassermenge übergossen, in das Zersetzungsgefäss *B*, füllt dann die Trichterrohre *d* und *c* an *B* soweit mit Wasser an, dass dieses noch etwas über den Hähnen steht, und der ganze untere Theil der Rohre mit Wasser gefüllt ist, und schliesst das Zersetzungsgefäss. Hierauf leitet man aus *A* bei geschlossenem *a* und geöffnetem *b* so lange Kohlensäure durch *B*, bis die Luft vollständig verdrängt ist, was man an einer Absorptionsprobe erkennt. Sobald dies erreicht ist, führt man das mit dem Quetschhahn *e* versehene Entwicklungsrohr des Zersetzungsgefässes unter das mit Kalilauge gefüllte Messrohr und schliesst *e* und *b*, öffnet dagegen *a*, damit die in *A* sich weiter entwickelnde Kohlensäure durch dieses entweichen kann. Man füllt dann das Trichterrohr *k* des Gasometers mit ausgekochtem, noch warmem Wasser, öffnet, ohne das Gasometer aus dem Wasser herauszunehmen, *i* und *k* bei geschlossenem Quetschhahn *h*, und lässt durch vorsichtiges Lüften desselben zunächst ein gewisses Quantum Sauerstoff in die Luft austreten, um etwaige, in das Ausströmungsrohr des Gasometers gelangte Lufttheilchen hinauszuspülen. Hierauf schliesst man *h* und führt die Spitze des Ausströmungsrohres ebenfalls unter die Messröhre.

Man füllt nun das Trichterrohr *d* an *B* mit rauchender Salpetersäure, wobei man darauf achtet, dass sich keine Luftblasen darin fangen, die man andernfalls mit einem Platindraht herausstösst, und lässt durch Oeffnen des Glashahns *d* und des Quetschhahns *e* die Salpetersäure zu der in *B* befindlichen Substanz gelangen. Selbstverständlich ist hierbei darauf zu achten, dass das Niveau der Flüssigkeit nicht unterhalb des Hahns *d* gelangt. Das Trichterrohr *d* fasst ungefähr bis zum Glashahn 10—15 C.-C., und dieses Volumen rauchender Salpetersäure genügt in allen Fällen, wo man es bis mit etwa 300 Milligrm. Amidosubstanz zu thun hat, um die Zersetzung vollständig zu machen.

Es beginnt nun im Zersetzungsgefäss eine heftige Reaction, die sich an der Entwicklung von Gasen durch *e* nach *C* zeigt. Diese Gase bestehen zum grössten Theil aus Kohlensäure und Stickoxyd, welches durch die Einwirkung des im Zersetzungsgefäss befindlichen Wassers auf die rauchende Salpetersäure gebildet wird. Die Kohlensäure wird grösstentheils von der Kalilauge absorbirt, das Stickoxydgas bleibt natürlich unabsorbirt. Man befördert nun durch Umschütteln des Zersetzungsgefässes die Reaction, die sehr bald schwächer wird; man erkennt dies daran, dass aus dem Entwicklungsrohr *e* nicht nur keine Gase mehr entweichen, sondern umgekehrt die Flüssigkeit aus *C* die Neigung zeigt nach *B* zurückzusteigen. Man verhindert dies durch Schluss von *e*, wartet einige Minuten, schüttelt dann wieder um, öffnet *e* von Neuem und prüft, ob noch Gas entweicht. Ist dies nicht mehr der Fall, oder entweichen höchstens nach heftigem Schütteln des Zersetzungsgefässes noch einige Blasen in das Messrohr, so ist die Zersetzung vollendet, und es kommt nun darauf an, das ganze Gasvolumen in *B* nach *C* überzuführen. Zu diesem Zweck füllt man das Trichterrohr *c* des Zersetzungsgefässes mit ausgekochtem Wasser und lässt dieses durch Oeffnen von *c* und *e* in das Zersetzungsgefäss einfliessen. Das Wasser verdrängt das gleiche Volumen Gas und führt dieses in das Messrohr. Wird in dem letzteren das Gasvolumen im Vergleich zu dem Volumen der ganzen Röhre bedrohlich, so öffnet man *h* am Gasometer etwas und lässt etwas Sauerstoff eintreten, welcher das Stickoxydgas sofort in rothe Dämpfe von Untersalpetersäure verwandelt. Um diese, sowie die im Messrohr befindliche Kohlensäure kräftig zu absorbiren, öffnet man *f* am Messrohr ein wenig und lässt aus der darüber befindlichen Erweiterung etwas Kalilauge einfliessen. Letztere, an den Wandungen des Messrohres herabrinnend, bewirkt eine sofortige Absorption der sauren Dämpfe und ein rapides Steigen des Niveaus. Man fährt nun fort, Wasser durch *c* in *B* einlaufen zu lassen, bis das letztere Gefäss bis dicht an den Stopfen damit gefüllt ist. Um auch noch den letzten Rest des in *B*, sowie in dem Entwicklungsrohr *e* befindlichen Gases nach *C* überzuführen, schliesst man *a* am Kohlensäureentwickler, öffnet *b* und lässt einen langsamen Strom reiner Kohlensäure, dessen Geschwindigkeit man durch Fingerdruck an den Kautschukschläuchen regulirt, durch *B* hindurchgehen, so lange, bis man sicher ist, dass der Zweck erreicht ist.

In dem Messrohr hat man nun den Stickstoff neben Kohlensäure und Stickoxyd. Man beseitigt zunächst erstere vollständig, indem man durch Oeffnen von *f* Kalilauge einfliessen lässt. Dann lässt man vorsichtig noch etwas Sauerstoff eintreten und beseitigt etwaige dadurch entstehende saure Dämpfe in derselben Weise. Es ist von Wesenheit, keinen grossen Sauerstoffüberschuss in dem Rohr zu lassen, letzteres lässt sich aber auch sehr leicht umgehen. So lange noch Stickoxydgas in dem Messrohr vorhanden ist, bewirkt jede eintretende Sauerstoffblase Bildung rother Nebel und Contraction, ist dies nicht mehr der Fall, so verursacht natürlich der Sauerstoff einfach Volumenvermehrung. Man hat es so in der Hand höchstens 1 C.-C. überschüssigen Sauerstoff in das Messrohr gelangen zu lassen.

Die nächste Operation besteht in der Entfernung dieses überschüssigen

Sauerstoffgases. Zu diesem Zweck löst man etwas Pyrogallussäure in Wasser, giesst die Lösung in die Erweiterung des Messrohrs und lässt sie durch Oeffnen von *f* in dieses eintreten. Da die Lösung an den Gefässwänden herabrinnt, so ist die Sauerstoffabsorption eine sehr schnelle und vollständige. Nach kurzem Stehen findet kein Steigen mehr statt, und das Volumen ist darnach zum Ablesen fertig. Da nach F. CALVERT und BOUSSINGAULT[1] bei der Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure sich etwas Kohlenoxyd bilden kann, dessen Menge je nach der Concentration der angewendeten Lösung 2—4 Volumenprocente des Sauerstoffs ausmacht, so ist, wie erwähnt, der Sauerstoffüberschuss möglichst gering zu nehmen. Hat man nur 1 C.-C. überschüssig, so beträgt der hierdurch möglicherweise entstehende Fehler noch nicht 0,1 C.-C. Uebrigens hat BOUSSINGAULT bereits gezeigt, dass in einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, wie in der atmosphärischen Luft, die Kohlenoxydbildung aus Pyrogallussäure kaum einen Einfluss auf die Bestimmung des Sauerstoffs hat. In noch viel geringerem Grade wird sich aber dieser Fehler hier äussern, wo meistens ein Sauerstoff-Stickstoffgemenge vorliegt von im Vergleich mit der atmosphärischen Luft ganz unbedeutendem procentischen Sauerstoffgehalt.

Nach Beendigung der Sauerstoffabsorption hebt man das Messrohr in einen tiefen, mit Wasser gefüllten Cylinder über, und liest das Gasvolumen unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck ab.

Da die Dämpfe der rauchenden Salpetersäure in Berührung mit dem Kautschukstopfen des Zersetzungsgefässes eine Zersetzung zu Stickstoff erfahren können, so vermeidet man dies, indem man den Stopfen auf seiner Innenfläche mit einer Collodionlösung übergiesst und diese darauf eintrocknen lässt. Aus dem gleichen Grunde wählt man auch den Kautschukschlauch *e* möglichst kurz, und überzieht ihn ebenfalls mit einer Nitrocellulosehaut, indem man etwas Collodionlösung hindurchlaufen lässt. Die ganze Bestimmung nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Der Sauerstoffverbrauch ist gering, so dass ein Gasometer von den angegebenen Dimensionen zu einer grossen Anzahl von Bestimmungen ausreichend ist. Bei der Art der Aufbewahrung hat man eine Verunreinigung des Sauerstoffs auch nach längerer Zeit nicht zu fürchten. Im Allgemeinen findet man nach diesem Verfahren, wie die Controllebestimmungen ergaben, etwas mehr Stickstoff als berechnet. Man wird daher wohl thun, wenn man vorher mit bekannten Mengen von Substanz einige Bestimmungen ausführt, um die Grösse dieses Fehlers zu ermitteln.

Die Resultate dieses Verfahrens sind recht befriedigend. Zum Beweis mögen hier einige von den vielfachen Controllebestimmungen BRUMME's mit Asparaginsäure, und von gleichen mit Leucin und Tyrosin angeführt werden. Die letzteren sind noch nach dem älteren Verfahren, bei welchem das Stickoxydgas mit Hülfe von Eisenvitriol entfernt wurde[2], ausgeführt:

---

[1] CALVERT u. BOUSSINGAULT, *Compt. rend.* 57. Bd. S. 873 u. 885.

[2] Vgl. *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 17. Bd. S. 321.

Asparaginsäure.	
Angewandt	Gefunden
0,1710	0,1733
0,1600	0,1661
0,1353	0,1330
0,0860	0,0870
Leucin.	
0,0710	0,0671
0,0565	0,0575
0,0980	0,0959
Tyrosin.	
0,0675	0,0685
0,0895	0,0866

Bei Amidosubstanzen mit einem Atom Stickstoff im Molecül bietet, wie gezeigt worden, die Deutung des Resultats keine Schwierigkeiten. Die Hälfte des frei entwickelten Stickstoffs ist auf Amidosubstanz umzurechnen, die andere Hälfte stammt aus der salpetrigen Säure. Hätte man es mit einem Gemisch solcher Amidosubstanzen zu thun, so würde der Versuch, wenn auch nicht deren Menge, so doch die Menge des in Amidform vorhandenen Stickstoffs angeben, was immerhin bei Beantwortung gewisser Fragen über den pflanzlichen Stoffwechsel als Fortschritt zu begrüssen wäre gegenüber dem jetzigen Verfahren, nach welchem der Stickstoff, mag er in Proteïnform oder in anderer Verbindung vorhanden sein, als Ganzes bestimmt wird.

Anders gestaltet sich freilich die Sache bei Amidosubstanzen mit 2 Atomen Stickstoff im Molecül, z. B. bei dem Asparagin, derjenigen Substanz, welche gerade, wie gezeigt worden ist, mit am reichlichsten unter den Zersetzungsproducten der Proteïnkörper im pflanzlichen Organismus auftritt. Das Asparagin scheidet wenigstens unter gewissen Umständen, wie ich gefunden habe[1], seinen Stickstoff nicht vollständig in Berührung mit salpetriger Säure gasförmig ab, sondern entlässt ihn zum Theil als Ammoniak nach der Gleichung

$$\underbrace{2(C_4H_8N_2O_3)}_{\text{Asparagin}} + H_2O + N_2O_3 = \underbrace{2(C_4H_6O_5)}_{\text{Aepfelsäure}} + 2H_3N + 4N$$

wonach 28 Gew.-Thle. Stickstoff 132 Asparagin entsprechen; das scheinbare Resultat ist aber doch, wie die obige Gleichung zeigt, als ob der sämmtliche in den beiden Molecülen vorhandene Stickstoff als solcher entwickelt, der aus der salpetrigen Säure dagegen nicht entwickelt würde. oder mit anderen Worten: Zersetzt man eine Amidosubstanz mit 1 At. Stickstoff im Molecül mit salpetriger Säure, so ist die Hälfte des gefun-

[1] Vgl. Sachsse, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 17. Bd. S. 327; vgl. auch Claus, *richte d. Deutschen Chem. Ges.* 4. Bd. S. 140.

denen Stickstoffs als in Amidform vorhanden gewesen anzusehen, die andere Hälfte stammt aus der salpetrigen Säure; zersetzt man dagegen eine Amidosubstanz mit 2 At. Stickstoff im Molecül in derselben Weise, so repräsentirt der ganze entwickelte Stickstoff die vorher in Amidform angewandte Menge. Es ist, als ob aus der salpetrigen Säure gar kein Stickstoff entwickelt worden wäre, weil die Menge des aus dieser Quelle stammenden Zuschusses gerade aufgewogen wird durch die Menge des aus der Amidosubstanz in Form von Ammoniak austretenden Verlustes. Es folgt hieraus, dass Zweifel über die Deutung des Resultats entstehen müssen, sobald eine Amidosubstanz vorliegt, deren Natur nicht näher bekannt ist, weil man nicht weiss, mit welchem Factor man das aus dieser durch salpetrige Säure entwickelte Gewicht Stickstoff dividiren muss, um den in Amidform vorhanden gewesenen Stickstoff zu bestimmen.

Dieser Einwurf gegen die an sich brauchbare Methode, den bereits E. Schulze und A. Urich erhoben haben, ist vollständig berechtigt. Man muss indess bedenken, dass die Deutung analytischer Resultate in allen Fällen die nähere Kenntniss der zu bestimmenden Körper voraussetzt, wenigstens dann, wenn diese nicht isolirt in wägbarer Form abgeschieden werden können. Die Deutung eines Chlorsilberniederschlags setzt wenigstens die Kenntniss der Atomgewichte des Chlors und Silbers voraus. Dieselbe Forderung, die man auf dem Gebiete der Mineralanalyse erhebt, dass jeder quantitativen Bestimmung die Erkenntniss der qualitativen Zusammensetzung vorausgehen müsse, sollte man doch auf dem Gebiete der Pflanzenanalyse, wenigstens so weit thunlich, berücksichtigen, andernfalls sich nicht wundern, wenn über die Deutung der Resultate Zweifel entstehen können.

Handelt es sich um ein Gemenge mehrerer Amidosubstanzen mit 2 und 1 At. Stickstoff im Molecül, so wird das Verfahren mit salpetriger Säure immer mehrdeutige Resultate geben, wenn es nicht gelingt, die betreffenden Amidosubstanzen einigermassen von einander zu trennen. Letzteres scheint eine keineswegs ganz unmögliche Aufgabe. Für das Asparagin hat Brumme gezeigt, dass es sich aus seinen Lösungen in Gestalt von asparaginsaurem Kupferoxyd quantitativ abscheiden lässt. Das Asparagin wird zu diesem Zweck durch Kochen seiner Lösung mit Salzsäure (vgl. S. 257) in Asparaginsäure verwandelt. Nach dem Kochen wird die Flüssigkeit zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit überschüssigem kohlensauren Strontian gekocht, um sowohl die Asparaginsäure als die mit derselben in Verbindung zurückgebliebene Salzsäure zu sättigen. Man filtrirt dann von dem überschüssigen Strontiansalz ab, bringt auf ein kleines Volumen, und versetzt die Lösung mit einer neutralen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd. Die Ausscheidung des asparaginsauren Kupferoxyds erfolgt erst nach einiger Zeit, ist aber nach 12—24stündigem Stehen in der Kälte sicher vollendet. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, und bringt ihn dann in fester Form oder nachdem man ihn durch einige Tropfen Säure gelöst hat, in den Apparat, um ihn durch salpetrige Säure zu zersetzen. Die folgenden Bestimmungen von Brumme nach diesem Verfahren mögen zeigen, dass sich

das Asparagin auch auf diesem Umweg gut bestimmen lässt. Es wurde Asparagin

angewandt	gefunden
0,0895	0,0898
0,0945	0,0947
0,1420	0,1432
0,0850	0,0814

Da das Leucin auf diese Weise nicht gefällt wird, also im Filtrat des Kupferniederschlags bleibt, so kann man dieses zur Leucinbestimmung mit Hülfe von salpetriger Säure benutzen, und somit nach dem geschilderten Verfahren eine Trennung und Bestimmung von Asparagin und Leucin vornehmen.

Selbstverständlich würde man die als Kupfersalz abgeschiedene Asparaginsäure auch direct auf die Wage bringen können, nachdem man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, das Filtrat eingedampft und den Rückstand bei 100° getrocknet hätte. Dieser Weg würde im Vergleich zu dem Verfahren mit Hülfe von salpetriger Säure nur etwas umständlicher sein.

DAS ALBUMIN.

§ 52.

Mit dem Namen Albumin bezeichnet man diejenigen Proteïnstoffe, welche in reinem Wasser zu einer klaren Lösung löslich sind, und deren Lösung beim Erhitzen für sich oder nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure den gelösten Körper in Flocken abscheidet, die in höchst verdünnter Kalilösung und in Säuren unlöslich sind. Da das Albumin vorzugsweise in der lebensthätigen Pflanze vorkommt und in den Reservestoffbehältern, wie es scheint, nur in geringerer Menge auftritt, so hat man es wohl auch zum Unterschied von den Reserveproteïnstoffen als functionirenden Proteïnstoff bezeichnet.[1] Trotz der genannten Merkmale ist es indess in den meisten Fällen äusserst schwierig, zu entscheiden, ob eine Substanz als Albumin zu betrachten sei oder nicht. Der Umstand, dass sich eine Proteïnsubstanz durch reines Wasser in Lösung bringen lässt, berechtigt noch nicht, sie ohne Weiteres als Albumin anzusehen, weil, auch abgesehen davon, dass auch andere Proteïnsubstanzen wenigstens spurenweise in reinem Wasser löslich sind, die beobachtete Löslichkeit vielleicht erst durch Vermittelung eines anderen Körpers zu Stande kommen kann. So löst z. B. reines Wasser scheinbar auch geringe Mengen von Legumin aus Erbsen, trotzdem dass dieses in jenem fast unlöslich ist, lediglich durch Vermittelung der in den Erbsen vorhandenen und in das Wasser mit übergehenden phosphorsauren Salze, und denselben Einflüssen verdanken auch die Proteïnkörner und Krystalloïde (vgl. § 55 und 56) ihren Uebergang in klare, filtrirbare, wässrige Lösung.

[1] MAYER, *Lehrb. d. Agrikulturchemie*, 2. Aufl. Heidelberg 1876, S. 203.

Ebensowenig darf man auch auf das Erscheinen einer Abscheidung beim Kochen ein entscheidendes Gewicht legen, weil die durch Vermittelung anderer Substanzen in wässrige Lösung übergehenden Proteïnstoffe ebenfalls in die unlösliche Modification übergehen, sobald die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird, wobei das Coagulum in verdünnter Kalilösung und in Säuren nicht minder unlöslich wird.

Es scheint daher fast unmöglich, nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse zu sagen, ob eine fragliche Substanz für Pflanzenalbumin sicher gehalten werden muss, wenigstens lässt dies auch H. RITTHAUSEN, die jetzt grösste Autorität auf diesem Gebiete, bei seinen Untersuchungen über die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen[1] völlig dahin gestellt. Im Allgemeinen lässt derselbe zwar die Löslichkeit in kaltem Wasser, die Coagulirbarkeit durch Erhitzen, die Unlöslichkeit des Coagulums in Kaliwasser und Essigsäure als Eigenschaften, die das Albumin definiren, gelten, seine Angaben im Einzelnen zeigen jedoch, wie wenig im Grunde genommen auf diese Merkmale zu vertrauen ist, wenn es sich um Erkennung von Albumin neben anderen Pflanzenproteïnstoffen handelt (vgl. unten).

Unter diesen Umständen, wo der Begriff des Pflanzenalbumins ein so schwankender ist, kann es nicht auffallen, dass über die Zusammensetzung dieser Substanz sehr widersprechende Angaben vorliegen. Die von verschiedenen Forschern als Albumin analysirten Präparate werden zum Theil mit anderen Proteïnstoffen mehr oder minder verunreinigt gewesen sein. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Analysen des Albumins nach RITTHAUSEN beziehen sich I auf Albumin aus Weizen, II aus Gerste, III aus Mais, IV aus Lupinen, V aus Erbsen, VI aus Saubohnen, VII aus Ricinus. Das Weizenalbumin war erhalten durch Erhitzen der kalt bereiteten wässrigen Lösung zum Sieden, nach dem Ansäuern mit etwas Salpetersäure, es verhielt sich in jeder Beziehung wie coagulirtes Eiweiss, indess hält es RITTHAUSEN doch nicht für unmöglich, dass es aus einem Gemisch von Mucedin und Gliadin oder aus Gluten-Caseïn bestanden haben könnte. Das Gerstenalbumin war ebenfalls aus dem kalt bereiteten wässrigen Extract von Gerstenmehl durch Erhitzen coagulirt. Das Albumin aus den oben genannten Leguminosen löste sich, mit Ausnahme desjenigen aus Lupinen, leicht nach dem Coaguliren in Kaliwasser und Essigsäure und RITTHAUSEN lässt daher die Frage, ob die betreffende Substanz wirklich als Albumin anzusehen sei, dahingestellt. Das Präparat aus Lupinen, welches nach dem Coaguliren durch Hitze in Kali und Essigsäure unlöslich war, ist RITTHAUSEN trotzdem für unreines Conglutin anzusehen geneigt. Die Substanz aus Ricinus ist dagegen wirkliches Albumin. Alle Analysen sind selbstverständlich aschefrei berechnet:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	53,1	52,9	52,3	52,6	52,9	54,3	53,3
H	7,2	7,2	7,7	7,5	7,1	7,2	7,4

[1] Diese Untersuchungen RITTHAUSEN's sind, wie hier, um Wiederholung zu vermeiden, gleich bemerkt werden soll, der Darstellung in § 52, 53 u. 54 zu Grunde gelegt.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
N	17,6	15,7	15,5	17,2	17,1	16,4	—
O	20,5	23,0	—	21,9	21,8	21,2	—
S	1,6	1,2	—	0,8	1,0	0,9	—

Nach dieser Zusammenstellung und der von RITTHAUSEN selbst daran geübten Kritik, die eigentlich nur das Gersten-, Mais- und Ricinusalbumin als solches unverdächtig anerkennt, würde demnach ausser dem früher erwähnten Verhalten zu Lösungsmitteln auch die Zusammensetzung einige Anhaltepunkte zur Beurtheilung des Albumins gewähren. Dasselbe besitzt neben einem um 53 p. C. schwankenden Kohlenstoffgehalt, und einem etwa 1 p. C. betragenden Schwefelgehalt den im Vergleich zu anderen Proteïnsubstanzen niedrigen Stickstoffgehalt von 15—16 p. C.

DIE PFLANZENCASEÏNE.

§ 53.

Der Name Pflanzencaseïn ist von LIEBIG zunächst nur als Bezeichnung für Legumin eingeführt worden. Als man später mehrere Caseïne zu unterscheiden Ursache hatte, wurde der Name wenigstens für die Gruppe beibehalten. Zu den Pflanzencaseïnen rechnet man das Legumin, Conglutin und das Gluten-Caseïn. Alle diese Substanzen lösen sich in isolirtem Zustand höchstens nur spurenweise in Wasser auf, reichlich dagegen in sehr verdünnter Kalilösung und in Lösungen von basischen und sauren phosphorsauren Salzen. Diese Salze vermitteln die Löslichkeit des Caseïns in den Samen, so dass es zum Theil bei der Wasserbehandlung mit austritt. In allen Fällen wird es aus seinen Auflösungen in der Kälte durch Zusatz geringer Mengen von Säuren in käsigen Flocken gefällt. Ebenso wird es nach DUMAS und CAHOURS, wie das Caseïn der Milch, durch Lab gefällt. Es ist ferner charakteristisch für die Körper dieser Gruppe, dass sie immer eine beträchtliche Menge von Phosphorsäure enthalten, welche auf keine Weise von ihnen zu trennen ist, und mit dem Proteïnmolecül näher verbunden ist. Die Caseïne sind daher als Phosphorsäureverbindungen anzusehen (vgl. § 57, die Proteïnkrystalloïde der Paranuss). Endlich unterscheiden sie sich namentlich von den Körpern der dritten Gruppe der Pflanzenproteïnstoffe, den Kleberproteïnstoffen (vgl. § 54), durch die Zersetzungsproducte, welche sie beim Kochen mit Schwefelsäure geben. Es tritt hierbei Asparaginsäure und Glutaminsäure auf, aber nicht in so bedeutender Menge wie bei den Kleberproteïnstoffen.

1. Legumin. Das Legumin wurde 1805 von H. EINHOF entdeckt, insofern als derselbe zuerst den in den Samen der Hülsenfrüchte enthaltenen Proteïnstoff als von Proteïnstoffen anderer Abstammung verschieden erkannte. Seinen Namen verdankt der Stoff BRACONNOT, der ihn 1827 aus Erbsen darstellte und untersuchte. Die Resultate beider Forscher stimmen freilich weder untereinander noch mit denen neuerer Untersuchungen überein. Gegenwärtig versteht man unter Legumin

schlechthin nur den Proteïnstoff der Leguminosen, obwohl auch bei diesen je nach der Abstammung bedeutende Unterschiede hervortreten; Proteïnstoffe anderer Pflanzenfamilien, die dem eigentlichen Legumin nahestehen, unterscheidet man von diesem durch den vorgesetzten Namen der Pflanze.

Zur Darstellung des Legumins aus Leguminosen zieht RITTHAUSEN die gepulverten Samen entweder mit reinem Wasser, oder mit kalihaltigem Wasser aus. Nach dem ersten Verfahren wird das Samenpulver mit der 7 bis 8fachen Menge Wasser von 4 bis 8° übergossen, das man etwa 6 bis 8 Stunden lang unter häufigem Umrühren darauf einwirken lässt. Die abgehobene Flüssigkeit klärt sich nach 12—14stündigem Stehen bei 4—5°. Der auf einem Haarsieb gesammelte Rückstand wird nochmals mit der 4—5fachen Menge Wasser behandelt. Sämmtliche Auszüge werden vereinigt und durch längeres Stehen bei niederer Temperatur geklärt. Die Klärung erfolgt übrigens niemals vollständig. Die Lösung erscheint immer von feinvertheiltem Fett und geringen Mengen anderer unlöslicher Stoffe mehr oder weniger trübe.

Bei den meisten Samen reagirt das Wasser, mit dem sie angerührt werden, sogleich stark sauer, namentlich ist das der Fall bei einigen Erbsensorten, bei den Feld- und Pferdebohnen und den Saubohnen. In diesem Fall löst das Wasser nur wenig Proteïnsubstanz, und es ist daher das zweite Verfahren, die Extraction mit kalihaltigem Wasser, vorzuziehen. Zu diesem Zweck setzt man, nachdem die Samen mit der nöthigen Menge Wasser angerührt sind, eine verdünnte im Liter 1 Grm. Kalihydrat enthaltende Kalilösung hinzu, bis nach heftigem Umrühren die alkalische Reaction sich als bleibend erweist. Das weitere Verfahren ist dann wie bei der Extraction mit reinem Wasser, man hat aber noch den Vortheil, dass sich die decantirten Flüssigkeiten weit besser klären. In dieser Verdünnung und bei niederer Temperatur wirkt das Kali nicht zersetzend auf das Caseïn ein, und die Ausbeute ist erheblich grösser.

Zur Fällung des Legumins aus den möglichst geklärten Flüssigkeiten setzt man sehr verdünnte Essigsäure so lange in kleinen Antheilen zu, bis ein flockiger, in der Ruhe sich leicht absetzender Niederschlag entsteht. Sobald sich dieser nach längerer Zeit zusammengesetzt hat, wird die klare Mutterlauge abgezogen, der Niederschlag durch Decantiren mit kaltem Wasser ausgewaschen, schliesslich auf ein Filter gebracht und dort erst mit grösseren Mengen schwachen Spiritus (50—60 p. C. Tr.), dann mit stärkerem, zuletzt mit solchem von 90 p. C. ausgewaschen. Durch die Berührung mit dem Weingeist schrumpft die Substanz zusammen, wird brüchig und löst sich dann meist leicht vom Filter ab. In diesem Zustand, in welchem sie kein Wasser oder nur geringe Mengen davon enthält, wird sie bei gewöhnlicher Zimmertemperatur so lange mit Aether behandelt, bis dieser keinen Rückstand von Fett mehr giebt, hierauf mit absolutem Alkohol gewaschen und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet. Statt der Essigsäure kann man zur Fällung des Legumins übrigens auch Schwefelsäure oder Salzsäure anwenden, ohne dass die gefällte Substanz etwas davon aufnähme. Beweis dafür ist, dass ein mit

Schwefelsäure gefälltes Legumin gerade so viel Schwefel enthält, wie durch Essigsäure gefälltes.

Zur Prüfung der erhaltenen Präparate auf ihre Reinheit kann man nach RITTHAUSEN folgende Reactionen benutzen: 1. Die feingepulverte Substanz wird mit Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind, öfters durchgeschüttelt. Sie löst sich, sobald sie rein ist, oder nur wenig an Beimengungen enthält, nach kurzer Zeit völlig klar auf. Die Lösung ist farblos oder von gelblicher bis bräunlicher Färbung. Unreine Substanz giebt eine trübe Lösung, die bei ruhigem Stehen einen gallertartig flockigen Bodensatz abscheidet. 2. Gepulverte Substanz wird einige Minuten lang mit einer Mischung gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser gekocht. Es entsteht eine klare, tief braungelbe oder braunrothe Lösung, die nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser bei längerem Stehen völlig klar bleibt, wenn die Substanz sehr rein ist, wogegen sie auch nach längerem Kochen trübe ist und nach dem Verdünnen mit Wasser schwarzbraune Flocken absetzt, wenn die Substanz Gummi, Stärke, Cellulose etc. in einigen Mengen enthält. 3) Die Auflösung in kalihaltigem Wasser, mit 1—2 Tropfen Kupfersulphatlösung und einigen Tropfen Kalilösung versetzt, giebt, wenn die Substanz sehr rein ist, eine klare, violete oder röthlich violete Lösung, im anderen Fall ist diese mehr blau, oder durch voluminöse, hellblaue Flocken getrübt. Erweisen sich bei diesen Proben die Präparate als unrein, so behandelt man sie aufs Neue mit verdünnter Kalilösung (0,1—0,2 p. C. Kalihydrat) in der Kälte, wobei sich das Legumin innerhalb 1—2 Tagen bei häufigem Durchschütteln vollständig unter Zurücklassung der verunreinigenden Substanzen auflöst. Aus der möglichst klar abgehobenen Lösung fällen Säuren die Substanz im reineren Zustand wieder aus. Eine stärkere Kalilösung oder eine concentrirtere Ammoniaklösung, in denen sich das Legumin sehr leicht löst, zur Reinigung anzuwenden, ist nicht räthlich, weil sonst leicht Abspaltung von Schwefel oder Ammoniak eintritt. Die obige, sehr verdünnte Kalilösung kann ohne Nachtheil gebraucht werden.

Trockenes Legumin, in der geschilderten Weise dargestellt, ist eine lose zusammenhängende, brüchige oder pulvrig-körnige Masse von mattem, erdigen Ansehen und meist weisser oder aschgrauer Farbe. Es kann durch gelindes Reiben im Mörser leicht in ein mehliges, stäubendes Pulver verwandelt werden. Das spec. Gew. des Legumins aus Erbsen ist 1,285—1,360.[1] Es schmilzt in der Hitze, jedoch erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur, bläht sich dabei auf und bildet dann eine voluminöse, nicht zusammensinkende, schaumige Masse. Es verbrennt für sich bei anhaltendem Glühen an der Luft, selbst im Sauerstoffstrome nur schwierig ganz vollständig, und hinterlässt meist einen Rest von Kohle, welcher, von Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen durchdrungen, äusserst schwierig verbrennlich ist und erst nach stundenlangem Glühen im Sauerstoffstrom bis auf ein Minimum reducirt wird. In Folge des Gehalts an Phosphorsäure zeigt das Legumin stets saure Reaction.

Reines Wasser löst Legumin sowohl im frisch gefällten, als auch im

[1] Vgl. DITTMAR, *Landwirthsch. Versuchs-Stationen* 15. Bd. S. 401.

trockenen Zustand nicht, oder doch nur in äusserst geringer Menge. B[illegible] Kochen damit wird es auch unlöslich in Alkalien und Säuren. Leicht [illegible] in reinem Zustand auch vollständig löslich ist es in sehr verdünnten [illegible] kalischen Flüssigkeiten; in beträchtlicher Quantität, jedoch stets tr[illegible] wird es auch von basisch phosphorsauren Alkalien gelöst. Essigsäure, auch sehr verdünnte Salzsäure lösen etwas Legumin auf. Die Löslichkeit in der ersteren ist, sobald sie ziemlich concentrirt angewandt wird, beträchtlich, doch bleibt auch bei anhaltendem Erwärmen damit ein Theil ungelöst zurück. Kochende, concentrirte, oder mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure erzeugt die schon erwähnte braune oder rothbraune, klare Lösung. Nach andauerndem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bilden sich Zersetzungsproducte, unter welchen sich neben Tyrosin Leucin, geringere Mengen Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$, dagegen grössere Mengen von Asparaginsäure finden. Legumin aus Saubohnen giebt hierbei nach RITTHAUSEN von 100 Thln. trockener Substanz 3,5 Asparaginsäure und 1,5 Glutaminsäure.

In seiner Zusammensetzung zeigt das Legumin je nach seinem Ursprung Unterschiede. Es enthält nämlich das Legumin aus Erbsen I, Linsen II, Wicken III, Saubohnen IV, Pferdebohnen V, weissen Gartenbohnen VI und gelben Gartenbohnen VII, berechnet auf aschefreie Substanz

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	51,6	52,5	51,1	51,2	51,9	51,5	51,5
H	7,3	6,8	7,1	7,0	6,7	7,0	6,9
N	16,5	16,5	16,9	17,2	16,8	14,4	15,1
O	24,2	23,8	24,5	24,2	24,3	26,7	26,0
S	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5

Das Legumin besitzt hiernach einen ziemlich übereinstimmenden Kohlenstoffgehalt von etwa 52 p. C. und einen Schwefelgehalt von etwa 0,5 p. C. Bezüglich des Stickstoffgehaltes können allerdings, wie das Beispiel der weissen und gelben Gartenbohnen zeigt, sehr bedeutende Schwankungen vorkommen.

Versetzt man alkalische Lösungen des Legumins mit Metallsalzen, so entstehen meist käsige, flockige Verbindungen desselben mit Metalloxyden. Sie sind unlöslich in Wasser, meist auch in verdünnten Alkalien, und werden durch überschüssiges Alkali grösstentheils, durch Säuren alle zersetzt. Die Kupferoxydverbindung löst sich in verdünntem Kali völlig klar und je nach der Menge Kupferoxyd, die sie enthält, mit röthlichvioleter, violeter oder blau-violeter Farbe. Mit Alkohol entwässert und dann über Schwefelsäure getrocknet, bildet sie eine lebhaft blaue, erdige Masse, wasserhaltig an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet, dunkelgrüne, hornartige Stücke mit Glasglanz auf Bruchflächen. Die Verbindung enthält 13,6—15,5 p. C. Kupferoxyd.

An das Legumin der Leguminosen schliesst sich eine andere Substanz an, die demselben nach Verhalten und Zusammensetzung sehr nahe steht, obwohl sie einer den Leguminosen fernstehenden Pflanze, dem Hafer, ent-

ammt. JOHNSTON gab ihr den Namen Avenin, den W. KREUSLER[1] äter mit Rücksicht auf die erwähnte Aehnlichkeit in Haferlegumin nänderte. Die Darstellung desselben aus feinzerstossenem Hafer ist der s Legumins ganz ähnlich. Reines Wasser löst aus demselben nur sehr ringe Mengen von Proteïnstoffen auf, dagegen bewirkt ein geringer alizusatz die Lösung beträchtlicher Quantitäten.

Das Haferlegumin besitzt ganz die Beschaffenheit der Legumin-räparate. In kaltem und kochenden Wasser ist es so unlöslich, dass as Filtrat nicht einmal die bekannte Kupferreaction auf Proteïnstoffe iebt. Beim Kochen mit Wasser quillt es dagegen stark auf. Langsam, ber in beträchtlicher Menge, ist die Substanz in kalihaltigem Wasser öslich. Die Lösung ist stets bräunlich gefärbt, sie wird beim Kochen ersetzt, so dass Zusatz von Säure den Geruch nach Schwefelwasserstoff ervorbringt. Essigsäure fällt aus der alkalischen Lösung die unverän-erte Substanz in grauweissen Flocken. Auch basisch phosphorsaure Al-alien nehmen etwas von der Substanz auf, doch erfolgt keine klare Lö-ung. Essigsäure löst die frischgefällte Substanz mit Leichtigkeit, die etrocknete etwas langsamer.

Die Lösung ist nie absolut klar. Alkalien schlagen aus der essig-auren Lösung die unveränderte Substanz nieder. Ferrocyankalium fällt ie essigsaure Lösung, nicht aber die alkalische. Mit dem gleichen Vo-umen Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Haferlegumin zu einer laren, dunkelrothbraunen Flüssigkeit, die auch beim Verdünnen klar leibt. Concentrirte Salzsäure löst die getrocknete Substanz nur langsam uf, die Lösung färbt sich allmählich unrein röthlich-blau. In Weingeist t das Haferlegumin unlöslich. Beim Kochen damit geht es in die auch in ssigsäure und verdünnten Alkalien unlösliche Modification über.

Das Haferlegumin hat die folgende, auf aschefreie Substanz berech-ete Zusammensetzung:

C	51,6
H	7,5
N	17,2
O	22,9
S	0,8

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der durchschnittlichen es Legumins aus Leguminosen, so sieht man, dass beide sich in Bezug uf Kohlenstoff und Stickstoff ziemlich nahe stehen. Dagegen ist der Vasserstoff- und namentlich auch der Schwefelgehalt höher, als bei dem egumin, letzterer gerade doppelt so hoch. Trotz dieser Abweichungen eigt die Substanz so viel Uebereinstimmung mit dem Legumin, dass es assender erscheint, sie einstweilen als Haferlegumin zu bezeichnen, als inen besonderen Namen, Avenin, dafür einzuführen.

2. Conglutin. Dieser Stoff kommt vor in den Lupinen und Mandeln. ie Darstellung des Conglutins ist der des Legumins vollständig gleich. Vendet man Lupinen dazu an, so muss man dem Wasser, welches beim

[1] KREUSLER, *Journ. f. prakt. Chemie* 107. Bd. S. 17.

Anrühren mit dem gepulverten Samen eine stark saure Reaction annimmt, so viel Kalilösung zusetzen, bis die Flüssigkeit eine bleibende, schwach alkalische Reaction angenommen hat. An reines Wasser geben Lupinen nur äusserst geringe Mengen von Proteïnstoffen ab. Aus Mandeln kann man das Conglutin in genügender Quantität durch Wasser ausziehen. Nachdem die Flüssigkeiten möglichst geklärt sind, werden sie mit Essigsäure gefällt, wobei ein grösserer Ueberschuss an dieser vermieden werden muss, weil sich das Conglutin leicht und in grösserer Menge in stark saurer Flüssigkeit auflöst.

Das Conglutin erscheint im frisch gefällten Zustand dichter und klebriger als das Legumin, es bildet in der Flüssigkeit sich ausscheidend, sich dicht zusammensetzende Flocken. Bei langsamer Verdunstung des Wassers an der Luft oder über Schwefelsäure verwandelt es sich in eine gelbliche, glashelle, der Unterlage fest anhaftende Masse, die sich leicht wieder in kalihaltigem Wasser und Essigsäure löst. Mit Alkohol entwässert, besitzt es ebenfalls grössere Dichte als Legumin und erscheint fast körnig. In reinem Wasser ist das Conglutin in geringer, aber doch grösserer Menge löslich, als das Legumin. Schüttelt man es mit kaltem Wasser, so lassen sich im Filtrat mit Hülfe von Gerbsäure und dem MILLON'schen Reagens (vgl. § 59) geringe Mengen davon nachweisen. Sehr leicht wird das Conglutin in Wasser gelöst, das geringe Mengen Kali, Natron oder Ammoniak enthält. Aus diesen Lösungen wird es durch Säuren unverändert, aber doch nicht ganz vollständig gefällt. Verdünnte Salzsäure und Essigsäure lösen bei nicht zu grosser Verdünnung schon in der Kälte erhebliche Mengen von Conglutin auf, fällbar durch Alkalien, und beim Kochen damit entstehen meist gelblich gefärbte, klare, auch beim Erkalten klar bleibende Auflösungen. Diese Löslichkeit in Alkalien und Säuren verliert das Conglutin, wenn man es mit Wasser kocht.

Durch kochende, etwas verdünnte Schwefelsäure wird Conglutin zersetzt und unter den Zersetzungsproducten finden sich neben Tyrosin und Leucin und einer grossen Menge syrupartiger, stickstoffreicher Massen Glutaminsäure und Asparaginsäure, wovon die erstere nach Abscheidung des Tyrosins und eines Theils Leucin von selbst in harten Krystallkrusten oder als Krystallmehl auskrystallisirt, gemischt mit wenig Tyrosin und Leucin, die letztere aber nach dem Kochen der Mutterlauge von der Glutaminsäure mit kohlensaurem Baryt noch sehr unrein durch Weingeist als Barytsalz gefällt und auf etwas umständlichem Wege daraus rein dargestellt werden muss. Das quantitative Verhältniss dieser beiden Säuren ist aber beim Conglutin ein anderes, als beim Legumin. RITTHAUSEN erhielt aus Lupinenconglutin 4—5 p. C. Glutaminsäure und 2 p. C. Asparaginsäure.

Auch in der Zusammensetzung unterscheidet sich das Conglutin von dem Legumin durch seinen durchgängig geringeren Kohlenstoffgehalt und durch seinen meist hohen Stickstoffgehalt, doch zeigen sich hier, wie die folgende Zusammenstellung der Analysen von Präparaten aus süssen Mandeln I, bitteren Mandeln II, gelben Lupinen III und blauen Lupinen IV zeigt, ziemliche Unterschiede:

	I	II	III	IV
C	50,2	50,6	50,8	50,7
H	6,8	6,9	6,9	7,0
N	18,4	18,0	18,4	16,7
O	24,2	24,1	23,0	25,2
S	0,4	0,4	0,9	0,4

Auch das Conglutin kann sich mit Kupferoxyd verbinden. Versetzt man eine sehr verdünnte Auflösung desselben in Kaliwasser mit Kupfersalzlösung, so erhält man blassbläulich käsige Flocken, die etwas Kupferoxyd enthalten. Der Niederschlag, in Kali gelöst, mit Kupfersalz wieder gefällt, und in dieser Art unter abwechselndem Zusatz der beiden Substanzen weiter behandelt, bis er sich nicht mehr völlig klar in Kali auflöst, ergiebt kupferreichere Präparate, die sich in Kalilösung schön violettblau lösen. Bei dieser wiederholten Behandlung mit Kali findet indess leicht Zersetzung des Conglutins statt, wobei Ammoniak austritt.

Wie früher mitgetheilt, enthält das Legumin und Conglutin ziemlich bedeutende Mengen von Phosphorsäure, welche nur zum geringen Theil, namentlich in den durch Kali gereinigten Präparaten, an zurückgehaltene, anorganische Metalloxyde gebunden zu sein scheint, zum grösseren Theil mit den Proteïnstoffen untrennbar verbunden sein muss. RITTHAUSEN hat versucht, die Menge der an anorganische Basen gebundenen Phosphorsäure in der Weise zu bestimmen, dass er die Präparate in concentrirter Salzsäure kochend löste und in der Lösung nach Zusatz von Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction mit Magnesialösung Phosphorsäure ausfällte. Als Resultat ergab sich, dass in runder Zahl etwa $^1/_4$—$^1/_3$ der Gesammtphosphorsäure gefällt wurde, während der Rest in Lösung blieb. Dass nicht etwa nebensächliche Umstände die Fällbarkeit dieser Phosphorsäure verhinderten, wurde dadurch bewiesen, dass die neben überschüssigem Magnesiasalz noch durch dieses unfällbare Phosphorsäure enthaltenden Filtrate sofort einen entsprechenden Niederschlag gaben, wenn man ihnen etwas gewöhnliche Phosphorsäure oder ein phosphorsaures Salz zusetzte. Erst nach stundenlangem Erhitzen der salzsauren Lösung des Legumins wird die Phosphorsäure grösstentheils durch Magnesialösung fällbar.

Ebensowenig, wie durch Magnesia, lässt sich dieser Phosphorsäuregehalt des Caseïns durch Kali entfernen. Durch wiederholtes Auflösen der Substanz in Kalilösung und Fällen durch Säure, oder durch Auflösen in Säure und Fällen durch Alkali lässt sich der Phosphorsäuregehalt zwar vermindern, indess bleiben stets noch erhebliche Mengen davon zurück, so dass es als unmöglich bezeichnet werden muss, auf diesem Wege ein phosphorsäurefreies Caseïn darzustellen. Man muss daher die Phosphorsäure als einen wesentlichen Bestandtheil des Legumins und Conglutins ansehen, und jedenfalls erklärt sich hieraus die stets saure Reaction beider Substanzen.[1]

[1] Vgl. über den Phosphorsäuregehalt des Caseïns auch § 57, die Krystalloïde der Cranuss.

J. P. NORTON und A. VOELCKER haben geglaubt, die im Caseïn gefundene Phosphorsäure von einem Gehalt an Phosphor in organischer Verbindung (in Form eines Phosphamids) ableiten zu können, weniger in Folge von Versuchen, als in Folge der damals herrschenden Ansichten über die Natur der Proteïnsubstanzen. Eine Nothwendigkeit, die in Rede stehenden Caseïne als organische Phosphorverbindungen im engeren Sinne des Worts zu betrachten, liegt nicht vor, ihr Verhalten macht mehr den Eindruck, als ob es sich um Phosphorsäureverbindungen handelte, die durch Kochen mit anderen Säuren, z. B. Salzsäure, eine Zersetzung zu erleiden hätten. RITTHAUSEN hat noch in einer anderen Weise den Beweis für die Nichtexistenz des Phosphors in organischer Verbindung zu führen gesucht, indem er nämlich die salzsaure Lösung des Legumins der DUSSARD'schen[1] Probe unterwarf, natürlich mit negativem Erfolg. Die Beweiskraft dieses Verfahrens ist freilich in diesem Fall deshalb nur gering, weil es nur für freien Phosphor oder die niederen Oxyde des Phosphors gilt, die doch auf keinen Fall in der salzsauren Flüssigkeit anzunehmen sind.

3. Gluten-Caseïn. Während die beiden ersten Caseïne sich hauptsächlich in den Leguminosen abgelagert finden, ist das dritte Glied, das Gluten-Caseïn, namentlich in den Gräsern nachgewiesen worden. Diese Substanz ist bereits mehrfach untersucht und in Folge dessen auch mehrfach benannt worden. G. TADDEI, der eigentliche Entdecker derselben im Weizenkleber, nannte sie Zymom, in der Voraussetzung, dass dieser Stoff derjenige sei, welcher hauptsächlich die Gährung befördere. LIEBIG bezeichnete das Gluten-Caseïn als Pflanzenfibrin, BERZELIUS endlich als unlösliches Pflanzenalbumin.

Am leichtesten erhält man das Gluten-Caseïn aus dem Weizen, weil dieser vor anderen Gräsern den Vorzug der Kleberbildung besitzt, d. h. das Weizenmehl, mit Wasser angerührt, bildet einen Teig, aus welchem man durch Kneten unter Wasser das Stärkemehl auspressen kann, während die Proteïnstoffe als gelblich-graue, elastische Masse zurückbleiben, die man mit dem Namen Kleber oder Gluten bezeichnet. Der Kleber enthält noch neben dem Caseïn die in Weingeist löslichen Proteïnstoffe, deren Trennung von dem ersteren eben durch ihre Löslichkeit in Weingeist möglich ist. Zu diesem Zweck behandelt man den in viele kleine Flocken zerrissenen Kleber entweder ohne Weiteres mit dem Spiritus, oder man bringt ihn zunächst in feinere Vertheilung, indem man ihn in Kaliwasser löst und, nachdem sich alle Kleie und der grösste Theil der Stärke abgesetzt haben, durch vorsichtigen Säurezusatz wieder fällt. Den auf eine oder die andere Weise in möglichste Vertheilung gebrachten Kleber behandelt man mehrere Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Weingeist von 60—70 p. C. Tr., später von 80—85 p. C., und wiederholt diese Alkoholbehandlung so lange, als noch beträchtliche Mengen Substanz in Lösung gehen. Die zurückbleibende Masse löst man nun bei niederer Temperatur, 3—6°, in Kaliwasser, im Liter bis zu 2 Grm. Kalihydrat enthaltend, lässt das Unlösliche sich absetzen, decantirt davon und fällt

[1] DUSSARD, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 1. Bd. S. 129.

durch Zusatz von Schwefelsäure oder Essigsäure das Gluten-Caseïn, das sich bald in dichten, käsigen, etwas schleimigen Flocken absetzt. Man wäscht hierauf die Fällung mehrere Male durch Decantation mit Wasser, hierauf nochmals mit grossen Mengen vorher bis zu 30—40° erwärmtem Spiritus von 70 p. C. Tr., bis nur noch sehr geringe Mengen von Substanz sich lösen, behandelt zuletzt mit absolutem Alkohol, Aether und Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

Ganz ähnlich ist die Darstellung des Gluten-Caseïns aus Roggen, nur dass man hier, weil derselbe keinen Kleber bildet, von Roggenschrot ausgehen muss. Dasselbe wird mit viel Wasser, das im Liter 1—2 Grm. Kalihydrat enthält, bei einer Temperatur von 1—2° ausgezogen, und aus der Lösung durch Zusatz von Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction das Gluten-Caseïn nebst den anderen in die Lösung gegangenen Proteïnstoffen ausgefällt. Aus diesem Niederschlag entfernt man ebenfalls durch Weingeist die in diesem löslichen Substanzen.

Die Präparate zeigen je nach ihrer Abstammung Verschiedenheiten, sowohl in ihren äusseren Eigenschaften, als in ihrer Zusammensetzung. Das Gluten-Caseïn des Weizens bildet im frischgefällten Zustand grauweisse, käsig-schleimige Flocken. Nach dem vollständigen Entwässern mit absolutem Alkohol und Trocknen erscheint es als eine aus leichten und lockeren Flöckchen bestehende Masse von erdigem, nicht hornartigem Ansehen und weisser, ins Aschgraue spielender Farbe. Nach unvollständigem Entwässern, oder beim Trocknen im wasserhaltigen Zustand an der Luft oder über Schwefelsäure ist das Caseïn hornartig und bildet dichte, harte und zähe Stücke von bräunlich-gelber Farbe. Das Caseïn des Roggens ist ebenfalls an der Luft im getrockneten Zustand völlig unveränderlich, mit Wasser angefeuchtet färbt es sich bald dunkel und verwandelt sich zuletzt in eine dunkelbraune, hornartige Masse.

Das Gluten-Caseïn ist weder in kaltem noch kochendem Wasser löslich, geht vielmehr bei längerer Berührung damit, in der Kochhitze sofort, in eine in Säuren und Alkalien unlösliche Modification über, ebenso, wenn es im feuchten Zustand in der Wärme getrocknet wird. In wässrigem Weingeist löst sich das Caseïn des Weizens bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringer Menge, etwas mehr, wenn anhaltend erwärmt oder gekocht wird, wobei aber der grösste Theil in die unlösliche Modification übergeht.

Beim Erhitzen mit starkem Weingeist verzögert sich zwar diese Umwandlung, sie erfolgt aber bei längerer Einwirkung ebenfalls, ohne dass sich etwas Caseïn auflöst. Die Lösung in heissem, verdünnten Weingeist scheidet beim Erkalten die aufgenommene geringe Menge Substanz wieder vollständig und unverändert ab. Essigsäure und auch Weinsäure lösen das Caseïn des Weizens aber nur unvollständig, grösstentheils bleibt die Substanz ungelöst, und quillt zu einer durchsichtigen, steifen Gallerte auf. Im Gemisch mit den übrigen Kleberbestandtheilen löst sich dagegen das Caseïn leicht in vielen, sehr verdünnten Säuren auf. Man kann vielleicht annehmen, dass die Gegenwart der ersteren die Lösung vermittelt, indess kann auch die fast vollständige Abscheidung der Phosphorsäure oder der phosphorsauren Salze, zu denen auch das Gluten-Caseïn wohl in engerer

Beziehung steht, eine der Ursachen dieser Veränderung sein. Demnach würde nur die Phosphorsäure-Verbindung, oder das phosphorsaure Caseïn in Verbindung mit Kali, Kalk und Magnesia, als leicht löslich in sehr verdünnten Säuren zu betrachten sein. Vollständiger, als die des Weizen-Caseïns, ist die Löslichkeit des Roggen-Caseïns in sehr verdünnter Essigsäure. Es erfolgt zuerst Aufquellung zu bräunlichen, voluminösen Flocken, die sich dann schon in der Kälte zum Theil, in der Kochhitze aber fast vollständig zu einer bräunlich-gelben, trüben Flüssigkeit lösen, aus welcher Alkalien unveränderte Substanz fällen. Kaliwasser löst beide Caseïne in der Kälte zu einer klaren, bräunlich-gelben Flüssigkeit, welche bei 0,02 bis 0,03 Thle. Kalihydrat auf 1 Thl. Caseïn noch stark alkalisch reagirt, sich nach langdauernder Berührung mit Luft aber trübt und auf der Oberfläche dann Häutchen abscheidet, jedenfalls, weil Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft eintritt. Ammoniak löst Weizen-Caseïn nur theilweise, Roggen-Caseïn vollständig, wie Kali.

Beim Kochen mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, lösen sich beide Caseïne zunächst zu einer stark braun gefärbten, klaren Lösung, bei weiterem Kochen findet Zersetzung statt, wobei neben Leucin und Tyrosin und einer grossen Menge unkrystallinischer, stickstoffreicher Körper auch grössere Mengen von Glutaminsäure und geringere von Asparaginsäure auftreten. Es geben 100 Thle. trockenes Caseïn 5,3 Glutaminsäure und 0,33 Asparaginsäure.

Auch in der Zusammensetzung zeigen die Gluten-Caseïne verschiedenen Ursprunges gewisse Unterschiede. In der folgenden Tabelle bedeutet I Gluten-Caseïn aus Weizen, II aus Spelz.

	I	II
C	52,9	51,0
H	7,0	6,7
N	17,1	17,3
O	22,0	24,1
S	1,0	0,9

Aus den Lösungen des Gluten-Caseïns fällt Zusatz von Kupfersalz und Kali eine Kupferoxydverbindung in käsigen, blauen Flocken, die gegen 17 p. C. Kupferoxyd nebst geringen Mengen anderer Aschenbestandtheile enthält.

Eine dem Gluten-Caseïn sehr ähnliche Proteïnsubstanz findet sich ferner im Buchweizen. Zu ihrer Darstellung behandelt man Buchweizenmehl zunächst mit reinem Wasser einige Tage lang bei niederer Temperatur. Letzteres löst allerdings einen Theil der gesuchten Proteïnsubstanz, ausserdem aber noch eine ziemliche Menge einer gummiartigen Masse, deren Entfernung für den Zweck wünschenswerth ist. Behandelt man dann das Mehl mit Kaliwasser, so erhält man auch bei sehr bedeutender Verdünnung eine Lösung von ausserordentlich schleimiger Beschaffenheit, die sich auch nach langem Stehen nicht vollständig klärt und sich nicht filtriren lässt. Die möglichst geklärte Flüssigkeit fällt man mit Essigsäure, die man bis zur sauren Reaction hinzufügt. Die gefällte Substanz bildet abfiltrirt, ausgewaschen, mit Alkohol entwässert und über

Schwefelsäure getrocknet, lose zusammenhängende und leicht zerreibliche, mehlähnliche Massen von aschgrauer Farbe. Zur weiteren Reinigung löst man sie in Essigsäure und fällt mit Kali. Hierzu muss man indess eine ziemlich concentrirte Säure anwenden, und auch dann noch bleibt der grösste Theil der Substanz nebst den Beimengungen ungelöst. Aus der durch Decantation geklärten Lösung fällt Kali abermals nur einen kleinen Theil der Substanz, indem in der sehr concentrirten Lösung von essigsaurem Kali viel gelöst bleibt. Die auf diese Weise gereinigte Substanz besteht aus

C	50,2
H	6,8
N	17,4
O	24,1
S	1,5

Sie zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften und das Verhalten eines Pflanzencaseïns, sie löst sich sehr wenig in verdünnter, in etwas grösserer Menge in concentrirter Essigsäure, leicht in Kaliwasser, aus welcher Lösung Säuren voluminöse Flocken fällen. Kupfersalzlösung und Kali geben eine schwach violet gefärbte Auflösung.

Durch ihren hohen Gehalt an Schwefel und in manchen ihrer physikalischen Eigenschaften ist die Substanz wesentlich verschieden von Legumin; der niedrige Gehalt an Kohlenstoff erlaubt aber auch nicht, sie für identisch mit dem Eiweiss anzusehen. Es erscheint darum angemessen, sie dem Gluten-Caseïn zuzuzählen.

DIE KLEBERPROTEÏNSTOFFE.

§ 54.

Zu dieser Gruppe rechnet man das Gluten-Fibrin, das Gliadin oder den Pflanzenleim und das Mucedin. Diese Substanzen zeichnen sich durch ihre physikalische Beschaffenheit vor allen anderen Proteïnkörpern aus. Sie bilden sämmtlich im frischen, wasserhaltigen Zustand mehr oder weniger zähe, schleimige Massen, sind theilweise etwas löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist und in Wasser, das äusserst geringe Mengen von Säuren oder ätzenden Alkalien enthält. Bei der Zersetzung mittels Schwefelsäure geben sie gleichfalls Tyrosin und Leucin, letzteres jedoch in verhältnissmässig geringerer Menge, dagegen bedeutende Mengen Glutaminsäure und nur wenig Asparaginsäure. Nach RITTHAUSEN ergab z. B.:

	Glutaminsäure	Asparaginsäure
Ein Gemisch der in Weingeist löslichen Proteïnstoffe des Klebers	8,8 p. C.	1,1 p. C.
Mucedin	25,0 „	— „
Mais-Fibrin	10,0 „	1,4 „

1. Gluten-Fibrin.[1] Der mit diesem Namen bezeichnete Körper findet sich namentlich im Weizen, in der Gerste und im Mais, in dem ersteren bildet er zusammen mit dem gleichfalls in Weingeist löslichen Gliadin und Mucedin und dem Gluten-Caseïn den Kleber. Seine Reindarstellung aus diesem ist allerdings mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Um sich zunächst eine weingeistige Lösung der Kleberproteïnstoffe zu verschaffen, verfährt man, wie bei der Darstellung des Gluten-Caseïns bereits angegeben. In kleine Stücke zertheilter Kleber wird möglichst mit Weingeist von 60—80 p. C. bei gewöhnlicher Temperatur erschöpft, der Rückstand in Kaliwasser gelöst, Stärke und Kleie durch Decantation der Lösung abgeschieden, und die durch Fett getrübte Lösung mit geringem Ueberschuss von Essigsäure gefällt. Die Fällung wird so lange mit Weingeist von 70 p. C. Tr., der auf 30—40° erwärmt ist, auf dem Filter behandelt, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch Spuren von Substanz enthält.

Die vereinigten, weingeistigen Lösungen werden dann durch Destillation nur so weit concentrirt, dass die rückständige Lösung noch 40 bis 50 p. C. Tr. Alkohol enthält. Stärkeres Concentriren ist deshalb unzulässig, weil das Gluten-Fibrin, das in der Flüssigkeit enthalten ist, durch längeres Kochen mit verdünntem Weingeist um so leichter in die unlösliche Modification übergeht, je schwächer der Weingeist wird. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich eine schleimige Masse von bräunlichgelber Farbe ab, gemischt mit wenig käsig-flockigem Gluten-Caseïn und vielem Fett. Aus dem Filtrat dieser ersten Abscheidung erhält man durch weiteres Abdestilliren des Alkohols, endlich durch Concentriren der fast rein wässrigen Flüssigkeit auf dem Wasserbade und durch starkes Abkühlen noch eine zweite und dritte Fällung. Von diesen Fällungen enthält die erste hauptsächlich Fibrin, die zweite und dritte namentlich Gliadin und Mucedin. Die Reihenfolge, in der die Substanzen sich abscheiden, hängt mit den Löslichkeitsverhältnissen zusammen.

Das Fibrin ist in Wasser unlöslich, während das Gliadin, namentlich aber das Mucedin in reinem Wasser verhältnissmässig leichter löslich sind. Je wässriger die weingeistige Lösung durch Destillation wird, um so weniger wird daher von dem in Wasser unlöslichen Fibrin in Lösung bleiben. Umgekehrt ist das Fibrin in sehr starkem Weingeist löslicher als Gliadin und Mucedin.

Auf diesen Löslichkeitsunterschieden beruht die weitere Scheidung des Fibrins von dem Gliadin und Mucedin. Behandelt man nämlich die

---

[1] Der Name Fibrin ist von Liebig in dem Bestreben, die pflanzlichen Proteïnstoffe mit den thierischen zu parallelisiren, eingeführt worden. Liebig's Fibrin ist die Substanz, welche nach der Behandlung des Klebers mit Alkohol ungelöst zurückbleibt. Es muss daher wesentlich aus Gluten-Caseïn neben Fibrin in der unlöslichen Modification bestanden haben und ist mit dem, was hier nach Ritthausen als Fibrin bezeichnet wird, nicht zu verwechseln. E. v. Bibra (*Die Getreidearten und das Brod*, Nürnberg 1860, S. 147) und Dumas schliessen sich dieser Bezeichnungsweise Liebig's an. Dagegen ist umgekehrt das Caseïn von Dumas und von v. Bibra wahrscheinlich unreines Gluten-Fibrin. Dumas stellte sein Caseïn durch Auskochen des Klebers mit schwachem Alkohol dar. Das erkaltete Filtrat schied den gesuchten Körper ab.

drei eben genannten noch feuchten Fällungen mit absolutem Alkohol, indem man sie mit einem Spatel tüchtig durcharbeitet, so lösen sich bei der ersten Einwirkung des Alkohols ausser einem Theil Fett auch beträchtliche Mengen von Proteïnstoffen, namentlich von dem in stärkerem Alkohol löslicheren Fibrin. Man concentrirt die Lösung, fällt mit Aether, entwässert den Niederschlag durch absoluten Alkohol und trocknet über Schwefelsäure. Zur weiteren Reinigung löst man die Substanz in der Wärme in so viel Weingeist von 50—60 p. C. Tr., dass die Lösung in der Wärme nicht völlig gesättigt ist, und lässt erkalten; hierbei scheiden sich fibrinreiche Niederschläge aus, während die in schwachem Spiritus löslicheren Stoffe gelöst bleiben. Durch Wiederholung der Lösung und Abscheidung erhält man endlich das Fibrin nahezu rein.

Eine zweite Methode zur Trennung des Fibrins von den übrigen Kleberproteïnstoffen beruht auf der Fällbarkeit des Fibrins aus noch stark saurer, mit Essigsäure bereiteter Lösung durch Kali oder Ammoniak. Man löst die oben als erste Fällung bezeichnete fibrinreiche Substanz in sehr verdünnter Essigsäure und fällt fractionirt mit Kali. Sobald nach allmählichem vorsichtigen Zusatz desselben eine flockige, leicht sich sammelnde Fällung entsteht, wird dieser unterbrochen, die Lösung nach einiger Zeit abgegossen und die ausgeschiedene Substanz in ähnlicher Weise wiederholt behandelt. Die letzte Fällung wird mit Kali vollständig neutralisirt, hiernach durch Auflösen und Fällen in Weingeist gereinigt, mit absolutem Alkohol entwässert und in feste Form gebracht.

Das Gluten-Fibrin ist im frisch gefällten, feuchten Zustande eine zähe, zusammenhängende Masse von bräunlich-gelber Farbe. Im festen Zustand, durch absoluten Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet, ist es gelblich-weiss, undurchsichtig, sehr zähe, so dass es sich nur schwierig pulvern lässt, und beim Reiben stark elektrisch. Nach der Fällung sofort an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet, bildet es harte, spröde, durchscheinende und hornartige Platten von bräunlich-gelber Farbe, die sich in Folge von starker Zusammenziehung in der Regel von selbst von der Unterlage lösen. Hierbei verliert immer ein Theil der Substanz die Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkohol, was bei anderer Art zu trocknen nicht der Fall ist.

Das Fibrin ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich theilweise beim Kochen damit und geht bei dauernder Berührung damit in eine Modification über, in welcher es von verdünnten Säuren, Alkalien und Weingeist nicht gelöst wird. In Weingeist von 30—70 p. C. Tr. löst es sich in der Hitze mit bräunlich-gelber Farbe auf, scheidet sich aber nach erfolgter Abkühlung grösstentheils wieder ab, um so vollständiger, je wässriger der Weingeist ist. Wiederholtes Kochen dieser Lösungen, namentlich in sehr schwachem Weingeist, führt einen Theil der Substanz gleichfalls in die unlösliche Modification über. Verdünnte Lösungen scheiden beim Concentriren, oder concentrirte beim Erkalten auf der Oberfläche der Flüssigkeit klare, dicke, weiche Häute ab, die hinweggenommen sich immer wieder erneuern, oder beim Umrühren und Umschütteln sich wieder lösen. Diese Eigenschaft zeigen weder Mucedin noch Gliadin, so dass das Auftreten einer solchen Haut in den Lösungen derselben auf

einen Gehalt von Fibrin schliessen lässt. In Weingeist von 80—90 p. C. Tr. ist das Fibrin auch bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlich löslich. Concentrirte derartige Lösungen gelatiniren nicht, und es muss daher die Substanz durch Aether oder Wasser daraus gefällt werden; sie hinterlassen beim Verdunsten in dünner Schicht auf einer Glasscheibe das Fibrin als dünne, glänzende und biegsame, gelbliche Haut.

Verdünnte Lösungen von Essigsäure, Salzsäure, Weinsäure u. A. sowie Kali und Natron lösen das Fibrin in der Kälte leicht und vollständig auf. Verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäure lösen nur wenig, ebenso Ammoniak, in dem es zur durchsichtigen Gallerte aufquillt. In Salpetersäure von 1,1—1,2 spec. Gew. löst es sich beim Erwärmen vollständig auf, unter kaum wahrnehmbarer Entwicklung von Untersalpetersäure. Concentrirte oder mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure giebt, wenn die Substanz rein ist, beim Erhitzen eine nur wenig gelbgefärbte Lösung. Aus den Lösungen in Säuren wird das Fibrin durch Alkalien, noch wenn sie stark sauer sind, beinahe vollständig gefällt. Der Niederschlag enthält Säure und löst sich zuweilen in reinem Wasser klar auf, wird aber dann bei weiterem Zusatz von Kali bis zur Neutralität abgeschieden. Auch viele Salze fällen die essigsaure Lösung des Fibrins, doch nur unvollständig. Die Niederschläge enthalten theilweise ein wenig der Bestandtheile des fällenden Salzes, sind meist aber unverändertes Fibrin.

Die Zusammensetzung des Gluten-Fibrins aus Weizen ist:

C	54,3
H	7,2
N	16,9
O	20,6
S	1,0

doch sind die Zahlen namentlich für den Kohlenstoff bei verschiedenen Präparaten etwas schwankend, während der Stickstoffgehalt ziemlich constant ist.

Eine dem Gluten-Fibrin sehr nahe stehende Substanz kommt im Mais vor. Dieselbe ist zuerst von GORHAM[1] untersucht worden, der sie Zeïn nannte, später erklärte sie J. STEPF[2] für ein Gemenge von Pflanzenleim und Caseïn. Nach RITTHAUSEN ist der Körper homogen und mit dem Gluten-Fibrin verwandt, und aus diesem Grunde mit dem Namen Mais-Fibrin zu bezeichnen. Zu seiner Darstellung wird Maismehl mit Weingeist von 80—85 p. C. Tr. entweder ausgekocht oder etwa 1 Stunde lang bei 40—50° nur erwärmt. Die Extractionsflüssigkeiten werden völlig klar filtrirt und dann so lange durch Destillation concentrirt, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt. Man lässt dann erkalten, wobei fast die ganze Menge des Fibrins sich abscheidet, verunreinigt durch Fett. Dieses Gemenge wird dann in Spiritus von 90 p. C. Tr. unter Erwärmen gelöst, die klare Lösung, wenn nöthig, durch Destillation concentrirt

[1] GORHAM, BERZELIUS, *Jahresbericht d. Chemie* 2. Bd. S. 124.
[2] STEFF, *Journ. f. prakt. Chemie* 76. Bd. S. 88.

und dann mit einer grösseren Menge absolutem Alkohol gefällt. Diesen Niederschlag behandelt man mit immer erneuten Portionen Alkohol, bis er sich in eine zähe, etwas weiche Substanz ohne alle Dehnbarkeit verwandelt. In diesem Zustand wird die Masse in kleine Stücke vertheilt, um sie mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur zu entfetten. Zuletzt wird sie über Schwefelsäure getrocknet.

In seinem Aeusseren ähnelt das Mais-Fibrin dem Gluten-Fibrin. Es ist in völlig trockenem Zustand hornartig gelblich, sehr zäh und dabei doch in grösseren Stücken brüchig, aber durch Reiben nicht pulverisirbar. Da es durch Trocknen im wasserhaltigen Zustand bei höherer Temperatur völlig unlöslich wird, so muss diese Art zu trocknen, sowie Erwärmung in Berührung mit sehr wässrigem Weingeist vermieden werden. Eine eigenthümliche Veränderung der Substanz entsteht, wenn man ihre concentrirte Lösung in Spiritus von 90 p. C. in dünnem Strahl in Aether laufen lässt. Das Fibrin wird gefällt, und der Niederschlag ist noch in Weingeist, aber nicht mehr in Alkalien löslich.

In Wasser ist das Mais-Fibrin unlöslich, in kaltem wässrigen Weingeist nur sehr wenig löslich. Man kann daher die Lösung der Substanz in starkem Weingeist auch durch Wasser fällen. Dagegen löst sich das Mais-Fibrin leicht in starkem Weingeist. Lösungen in solchem von 84—90 p. C. Tr. trüben sich, auch wenn sie sehr concentrirt sind, beim Erkalten nicht und können bis zur öligen Consistenz concentrirt werden, ohne dass Gelatiniren oder eine Ausscheidung erfolgt. In diesen Löslichkeitsverhältnissen gleicht das Mais-Fibrin dem Gluten-Fibrin. Ebenso ist es, wie dieses, in Kali und Natron leicht und bei starker Verdünnung unverändert, in Ammoniak nur spurenweise löslich. Schwieriger als das Gluten-Fibrin löst sich dagegen das Mais-Fibrin in verdünnter Essigsäure. Dieselbe wirkt nur, wenn die Substanz sehr fein vertheilt ist, lässt immer einen beträchtlichen Rückstand, und giebt überhaupt nur eine etwas milchig trübe Lösung. Beim Verdampfen derselben im Wasserbade scheidet sich das Fibrin allmählich in Form zäher Häute ab und verliert hierbei seine Löslichkeit in Säuren, Alkalien und Weingeist. Von concentrirter Essigsäure, Eisessig, wird dagegen unverändertes Mais-Fibrin in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen, klar mit gelblicher Farbe der Flüssigkeit gelöst und durch Zusatz von Alkali mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder gefällt. Zusatz von Wasser bewirkt eine Trübung, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Concentrirte Salzsäure erzeugt nach längerer Einwirkung in der Kälte eine schwach bräunlich gefärbte, durch Wasser fällbare Lösung, violete oder blaue Färbung lässt sich nicht beobachten. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Mais-Fibrin allmählich farblos auf; bei Zusatz von Wasser wird nur ein Theil der Substanz wieder gefällt. Auch von Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, wird es nach kurzem Kochen klar und mit geringer gelbbrauner Färbung gelöst, die Lösung durch Wasser nicht getrübt. In Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst sich das Mais-Fibrin selbst bei anhaltendem Kochen nur theilweise auf mit den für Proteïnkörper charakteristischen Erscheinungen.

Die Zusammensetzung des Mais-Fibrins ist:

C	54,7
H	7,5
N	15,6
O	21,5
S	0,7

Namentlich bezüglich des Stickstoffgehaltes zeigen sich Unterschiede zwischen den Fibrinen des Mais und Weizens.

2. Gliadin. Dieser zweite zur Gruppe der Kleberproteïnstoffe gehörige Körper wird hauptsächlich im Weizenkleber gefunden. Der Name Gliadin rührt von TADDEI her, welcher zuerst die Zerlegbarkeit des Klebers in einen in Alkohol unlöslichen Stoff (Zymom TADDEI's) und einen in Alkohol löslichen (Gliadin) nachwies. Da TADDEI sein in Alkohol lösliches Gliadin ohne Weiteres durch Eindampfen der Lösung gewann, so ist dasselbe nicht mit der Substanz, die jetzt so genannt wird, identisch, sondern als Gemenge der in Alkohol löslichen Proteïnstoffe überhaupt anzusehen, in welchem wahrscheinlich das heutige Gluten-Fibrin überwog, welches als der in Alkohol am leichtesten lösliche Bestandtheil am reichlichsten in die alkoholischen Auszüge übergegangen sein muss. Das Gliadin von DUMAS[1] oder, wie dieser es nannte, Glutin, sowie der Pflanzenleim LIEBIG's sind ebenfalls nur die alkoholischen Extracte des Klebers. LIEBIG[2] hält den Pflanzenleim für ein mit einer unbestimmten Säure verbundenes Caseïn. BOUSSINGAULT[3] stellte Pflanzenleim dar, indem er durch Kneten unter Wasser von Stärke befreiten Kleber zunächst in Alkohol löste und mit Wasser fällte, dann diesen Niederschlag in Essigsäure löste und mit kohlensaurem Ammoniak wieder abschied. Die Analyse dieses Präparats zeigt, dass es aus ziemlich reinem Pflanzenleim bestanden haben muss. Auch der Pflanzenleim GUENSBERG's[4] besitzt eine den Präparaten RITTHAUSEN's sehr nahe kommende Zusammensetzung.

Zur Gewinnung des Pflanzenleims aus Weizen erschöpft man den in kleine Stücke zerrissenen Kleber zuerst mit kaltem Alkohol, wobei namentlich Fibrin in Lösung geht. Der ungelöste Rückstand wird in Kali gelöst, die Lösung, nachdem sich Stärke und Kleie grösstentheils abgesetzt haben, mit Essigsäure gefällt, die Fällung darauf mit viel bis auf 30° erwärmtem Weingeist von 70—75 p. C. Tr. extrahirt. Hierbei bleibt namentlich Mucedin ungelöst, da dieses in stärkerem Weingeist noch etwas schwerer löslich ist als Gliadin. Aus diesen Auszügen scheidet sich beim Erkalten eine zähschleimige Substanz aus, die wesentlich aus unreinem Gliadin besteht. Wird sie in kalter, verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung so lange in der Kälte der Ruhe überlassen, bis sie klar geworden ist, darauf mit Kali gefällt, der Niederschlag mit Alkohol,

---

[1] DUMAS, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 6. Bd. S. 385.
[2] LIEBIG, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 39. Bd. S. 129.
[3] BOUSSINGAULT, *Annales de Chim. et de Phys.* [2] 65. Bd. S. 301.
[4] GUENSBERG, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 44. Bd. II. Abth. S. 429.

ether und wieder Alkohol behandelt, so stellt sie fast reines Gliadin dar. Zur weiteren Reinigung löst man die Substanz nochmals in Kaliwasser, filtrirt die Lösung klar und fällt mit Essigsäure, so dass etwa $^2/_3$ der Substanz als Niederschlag erhalten werden.

Im frischen, wasserhaltigen Zustand besitzt der Leim eine sehr zähschleimige Consistenz. Bei Einwirkung von Alkohol wird er fest und erhärtet allmählich zu einer gelblich-weissen Masse, die über Schwefelsäure getrocknet ein erdiges Ansehen hat, etwas zäh und beim Reiben stark elektrisch ist; fein zerrieben bildet er dann ein mehliges, leichtes Pulver. Beim Eintrocknen weingeistiger, gesättigter Lösungen bleibt das Gliadin als gelblich-weisse Haut zurück, die sich bei vollständigem Austrocknen von selbst von der Unterlage als zusammenhängende Platte löst, dabei aber die Glasur von Porcellan- oder Glasgefässen mit losreisst; um den Leim in dieser Form darzustellen, muss die Lösung in Platin- oder Silberschalen verdunstet werden. Mit Alkohol entwässertes Gliadin zieht, mit diesem noch durchtränkt, rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst darnach zu einer glashellen, klaren Masse. Durch Trocknen der wasserhaltigen Substanz in der Wärme verliert sie grösstentheils ihre Löslichkeit in verdünnten Säuren, Alkalien, Weingeist und Wasser.

In kaltem Wasser quillt der Leim zu Klümpchen auf und löst sich darin nach heftigem Umschütteln in geringem Masse. In höherem Grade ist er löslich in kochendem Wasser, doch wird er bei längerer Behandlung damit schliesslich in allen Lösungsmitteln unlöslich, indem er eine Zersetzung erleidet. Die Löslichkeit des Gliadins in Weingeist ist schon bei geringem Alkoholgehalt wesentlich grösser als in reinem Wasser, nimmt aber beträchtlich zu, bis zu einem Gehalt von 60—70 p. C. Tr., vermindert sich darnach rasch, und in absolutem Alkohol ist das Gliadin unlöslich. Durch Erwärmen wird die Löslichkeit in Weingeist ausserordentlich gesteigert.

In verdünnten Säuren und Alkalien löst sich der Leim äusserst leicht und völlig klar auf. Es genügt, einer grossen Menge Wasser einige Tropfen concentrirter Lösungen von Salzsäure, Essigsäure, Kali, Natron oder Ammoniak hinzuzufügen, um erhebliche Mengen Leim in kurzer Zeit, insbesondere im wasserhaltigen Zustand angewendet, zu lösen, auch bei sehr niederer Temperatur. Für verdünnte Phosphorsäure ist die Löslichkeit viel geringer, als für die genannten Säuren, verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Oxalsäure nehmen nur sehr unbedeutende Mengen auf.

Concentrirte Salzsäure, Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, geben nach kurzem Kochen mit Gliadin völlig klare Lösungen, welche bei ersterer bläulich mit deutlichem Schimmer von braun, bei Salpetersäure gelb und bei Schwefelsäure ganz farblos oder sehr wenig röthlich gefärbt sind.

Da der Leim in den meisten Salzlösungen fast ganz unlöslich oder doch nur sehr wenig löslich ist, so wird er aus seinen Lösungen in verdünnten Säuren durch diese zum grössten Theil unverändert ausgefällt, indem er, die Flüssigkeit anfänglich trübend, sich allmählich klar und

firnissartig absetzt; nicht gefällt wird die verdünnte essigsaure und wässrige Lösung durch Quecksilberchlorid.

Die Zusammensetzung des Gliadins ist die folgende: I nach RITTHAUSEN, II nach BOUSSINGAULT:

	I	II
C	52,7	52,3
H	7,1	6,5
N	18,0	18,9
O	21,4	22,3
S	0,8	

Metallverbindungen des Gliadins erhält man durch Zusatz von Metallsalzen zur alkalischen Lösung. Die Kupferverbindung löst sich in Kali mit tief violeter Farbe wieder auf.

Im Hafer kommt neben dem Haferlegumin ein gleichfalls in Alkohol löslicher Proteïnkörper vor, den W. KREUSLER[1] in neuerer Zeit untersucht und wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Leim des Weizenklebers mit dem Namen Haferleim bezeichnet hat.

Der Haferleim bildet im trockenen Zustand eine bröcklige, ziemlich leicht zerreibliche Masse von weisser, etwas ins Grüngelbe spielender Farbe. In kaltem Wasser nur wenig löslich, löst er sich beim Kochen damit in merklicher Menge, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Sehr leicht löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, dem geringe Mengen Kali, Natron, Ammoniak, Essigsäure oder Salzsäure zugesetzt sind. Erwärmung der alkalischen Lösung bewirkt Zersetzung, die durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei Zusatz einer Säure angezeigt wird.

Schwefelsäure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, giebt beim Kochen eine farblose Lösung, welche durch Wasser nicht getrübt wird. Ebenso ist die Lösung in concentrirter Salzsäure fast farblos, während das Gliadin des Weizens eine bläulich gefärbte Flüssigkeit giebt. Gegen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und Phosphorsäure verhält sich der Haferleim wie jenes.

Die Löslichkeit in Weingeist ist bei gewöhnlicher Temperatur am grössten bei einem Alkoholgehalt von 50—70 p. C. Tr. Beim Erwärmen löst auch schwächerer und stärkerer Weingeist leicht auf, scheidet aber die Substanz beim Erkalten wieder ab. Beim Eintrocknen concentrirter, weingeistiger Lösungen bleibt der Haferleim als gelblich gefärbtes Häutchen zurück, welches indess weniger fest an der Unterlage haftet, als die entsprechende Form des Weizengliadins.

In seiner Zusammensetzung kommt das Hafergliadin dem Weizengliadin sehr nahe. Dasselbe enthält:

C	52,6
H	7,6
N	17,7
O	20,4
S	1,7

[1] KREUSLER, *Journ. f. prakt. Chemie* 107. Bd. S. 17.

Auffallend ist der hohe Schwefelgehalt, durch den sich der Haferleim nicht blos von dem Weizenleim unterscheidet, sondern durch den er sich auch vor allen anderen pflanzlichen Proteïnstoffen auszeichnet. Es ist die schwefelreichste Proteïnsubstanz des Pflanzenreichs.

3. Mucedin. Aus dem Pflanzenleim TADDEI's, dem Verdampfungsrückstande des siedend bereiteten, alkoholischen Kleberauszugs, schied BERZELIUS[1] einen schleimigen, von ihm nicht näher untersuchten oder benannten Stoff ab, dadurch, dass er den Pflanzenleim mit concentrirter Essigsäure behandelte und die Masse nach vollständiger Durchdringung mit kaltem, schwachen Alkohol vermischte, welcher den essigsauren Pflanzenleim auflöste, während die schleimige Substanz ungelöst zurückblieb. Diesen Stoff hat TH. DE SAUSSURE Mucin genannt. Nach demselben bereitet man Mucin, indem man Kleber mit Alkohol auskocht, die Lösung kochend heiss filtrirt, mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt, und bis zu $^1/_{16}$ abdampft, wobei sich der Pflanzenleim abscheidet, und das Mucin in der Lösung bleibt, die nun zur Trockne verdunstet werden kann. RITTHAUSEN hat endlich den anfangs auch von ihm gebrauchten Namen Mucin in Mucedin umgewandelt, um Verwechselungen mit dem Mucin des Thierreichs zu vermeiden. Trotz dieser gleichen oder ähnlichen Benennung sind indess die Mucin-Präparate von BERZELIUS und DE SAUSSURE nicht identisch mit denen RITTHAUSEN's. Das Mucin von BERZELIUS ist als ein Gemenge der durch längere Behandlung mit Alkohol in die unlösliche Modification übergegangenen Kleberproteïnstoffe anzusehen. Das Mucin DE SAUSSURE's, obwohl noch sehr unrein, dürfte dagegen in seiner Beschaffenheit noch eher dem Mucedin RITTHAUSEN's näher kommen. Da das Mucedin der im Wasser löslichste der drei Kleberproteïnstoffe ist, so wird allerdings, wenn man nach DE SAUSSURE's Verfahren die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und eindampft, vorzugsweise Mucedin in Lösung bleiben.

Das Mucedin RITTHAUSEN's ist, ausser im Kleber des Weizens, noch nachgewiesen im Roggen und in der Gerste. Zur Darstellung aus dem ersteren verwendet man am vortheilhaftesten die S. 278 erwähnte zweite und dritte Fällung, welche aus den dort angegebenen Gründen das Mucedin hauptsächlich neben Gliadin nebst etwas Fibrin enthält. Die Trennung des Mucedins vom Gliadin gründet RITTHAUSEN auf seine geringere Löslichkeit in starkem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur, in welchem Gliadin etwas leichter und reichlicher sich auflöst, ferner auf die Fällbarkeit aus essigsaurer Lösung bei geringem Zusatz von Kali oder Ammoniak. Vom Fibrin wird es durch Auflösen in Weingeist von 60 p. C. und Erkalten, wobei eine fibrinreiche Fällung entsteht, während Mucedin zumeist gelöst bleibt, so vollständig als möglich getrennt. Man löst die zweite und dritte Fällung in 60procentigem Weingeist in der Hitze, scheidet durch Erkalten ab und wiederholt mit dem Ausgeschiedenen dieselbe Behandlung mehrere Male. Zu den vereinigten weingeistigen Lösungen setzt man darnach absoluten Alkohol, bis ein flockiger, bald sich dicht zusammensetzender Niederschlag entsteht von bröckliger Consistenz und

[1] BERZELIUS, *Jahresbericht f. Chemie* 7. Bd. S. 231.

gelblich-weisser Farbe, während die Flüssigkeit milchig getrübt wird. Auflösung und Fällung des Abgeschiedenen werden mehrfach wiederholt. Zur Abscheidung aus saurer Lösung löst man das Gemenge in verdünnter Essigsäure, setzt dann so viel Kali zur Lösung, bis ein flockiger, leicht zusammenballender Niederschlag von fibrinreicher Masse entsteht, fällt dann durch weiteren Zusatz ein Gemenge, das reich an Mucedin ist und eine leichtflüssige, schleimige Consistenz zeigt, und zerlegt dieses durch mehrmalige Ausführung der partiellen Fällung, wobei die ersten Fällungen und die letzten leimreichen Mutterlaugen stets zurückgestellt werden. Zuletzt wird der Mucedin-Niederschlag, der Säure enthält, mit Kali vollständig neutralisirt, wonach er consistenter, beim Umrühren mit dem Glasstabe stark seidenglänzend ist.

Bei der Bereitung des Mucedins aus Roggen hat man es ausser mit dem in Weingeist nur wenig löslichen Gluten-Caseïn noch mit geringen Mengen von Fibrin und mit einem, in Weingeist löslichen Gummi zu thun. Die Trennungsmethode ist hier eine ganz ähnliche. Reines Roggenschrot wird mehrmals hintereinander mit dem gleichen Gewicht Weingeist von 82 p. C. Tr. ausgekocht und jedesmal kochend heiss filtrirt. Die Lösung scheidet beim Erkalten ein mucedinhaltiges Gemenge ab, während die in starkem Weingeist löslicheren Proteïnstoffe vorzugsweise in Lösung bleiben. Durch Einengung der Mutterlaugen des ersten Niederschlags auf etwa $^1/_8$ des ursprünglichen Volumens erhält man eine zweite Abscheidung, die gleichfalls zur Darstellung des Mucedins geeignet ist. Beide Niederschläge löst man in 80—85 p. C. Alkohol, wobei Gluten-Caseïn zurückbleibt, scheidet durch Erkalten den grössten Theil des Gelösten wieder ab, entwässert mit Alkohol, trocknet über Schwefelsäure und löst hierauf in sehr verdünnter Essigsäure. Diese Lösung wird nun mit Kali fractionirt gefällt, so dass alles noch vorhandene Gummi in den zuerst erzeugten Niederschlag übergeht, während die hiervon befreite Flüssigkeit, nachdem sie völlig neutralisirt ist, eine gelbliche, seidenglänzende, fadenziehende Masse ausscheidet. Letztere ist das Mucedin des Roggens in höchstmöglichem Zustand der Reinheit. Auf ganz ähnlichen Principien beruht die Isolirung des Mucedins aus Gerste, in welcher es neben Fibrin und Caseïn vorkommt.

Im Allgemeinen zeigt das Mucedin verschiedener Abstammung übereinstimmende Eigenschaften. Es ist im frischen, wasserhaltigen Zustand von schleimiger Consistenz, gelblichweiss, etwas durchscheinend und beim Umrühren stark seidenglänzend. An der Luft oder über Schwefelsäure trocknet es zu einer spröden Masse ein, die keine zusammenhängenden Platten bildet, wie Leim oder Fibrin. Mit Alkohol entwässert und darnach über Schwefelsäure getrocknet, bildet es gelblichweisse, bisweilen etwas perlmutterglänzende Stücke, die weit weniger fest und zäh sind, als in gleicher Weise getrockneter Leim.

Gegen Wasser verhält sich Mucedin, gleichgültig welcher Abstammung, wesentlich verschieden von Leim und Fibrin. Obwohl nur wenig löslich in der Kälte, doch weit löslicher als Leim, lässt es sich als frisch ausgeschiedene Masse durch Aufrühren so vertheilen, dass eine trübe, schleimige Flüssigkeit entsteht. In der Wärme vollzieht sich diese Ver-

theilung der Masse in der Flüssigkeit von selbst, ohne Veränderung der Substanz. Bei Kochhitze aber wird das Wasser milchig trübe und erhält sich nach andauerndem Kochen in diesem Zustand wochenlang unverändert, während sich allmählich eine zähe, flockige Substanz absetzt, die nur theilweise noch in Weingeist und Essigsäure löslich ist. Nach kurzem Kochen klärt sich die trübe Flüssigkeit auf Zusatz dieser Agentien noch vollständig auf; es wird das Mucedin demnach bei andauernder Einwirkung des siedenden Wassers zersetzt und grösstentheils in eine unlösliche Substanz übergeführt, nur ein geringer Theil bleibt gelöst. Häufiges Erhitzen der Lösung in sehr wässrigem Weingeist scheint keine derartige Wirkung zu haben.

In Weingeist von 60—70 p. C. Tr. löst sich das Mucedin schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und in reichlicher Menge völlig klar und farblos auf. Beim Erwärmen nimmt die Löslichkeit erheblich zu. Auch schwächerer Weingeist löst es beim Erwärmen leicht, es wird aber beim Erkalten in um so grösserer Menge wieder abgeschieden, je wasserhaltiger der Weingeist ist. Aus der erkalteten Lösung in Weingeist von 60 bis 70 p. C. wird das Mucedin durch Weingeist von 90—95 p. C. als bröckelige, gelblich-weisse Masse gefällt. Diese Fällung ist sehr charakteristisch für die Substanz. Leimlösung wird unter denselben Verhältnissen sehr stark milchig getrübt und der Leim setzt sich als mehlartiges, feines, weisses Pulver langsam am Boden des Gefässes ab, während ein Theil gelöst bleibt.

Im Uebrigen gleicht das Mucedin dem Leim vollständig. Die Löslichkeit in sehr verdünnten Säuren und Alkalien ist dieselbe. Geringfügige Unterschiede treten etwa noch in folgenden Reactionen hervor, die mit Gersten-Mucedin angestellt sind: Concentrirte Salzsäure giebt mit demselben in der Kälte schon nach wenigen Stunden eine röthlich-braune, beim Kochen damit aber tiefbraune Lösung, aus welcher Wasser einen violet-rothen, gallertartigen Niederschlag fällt. Schwefelsäure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, erzeugt beim Kochen, concentrirte Schwefelsäure schon beim Erwärmen im Wasserbade tief braunrothe Lösung, welche mit Kali übersättigt bei Zusatz von Kupferlösung die bekannte Proteïnreaction giebt. Das Mucedin des Roggens giebt dagegen beim Kochen mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, eine völlig klare, röthliche Lösung.

In der Zusammensetzung weichen die Mucedine verschiedener Abstammung nur wenig von einander ab, wie folgende Zusammenstellung des Mucedins aus Weizen I, aus Roggen II und aus Gerste III darthut:

	I	II	III
C	54,1	53,6	54,0
H	6,9	6,8	7,0
N	16,6	16,8	17,0
O	21,5	22,3	21,3
S	0,9	0,5	0,7

Wie eine Vergleichung dieser Zahlen mit denen des Fibrins lehrt, kommt das Mucedin in der Zusammensetzung dem Fibrin sehr nahe. Es

unterscheidet sich indess von diesem sehr bestimmt durch seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Weingeist, sowie durch den Mangel an Hautbildung beim Erkalten concentrirter weingeistiger Lösungen. Vom Gliadin unterscheidet sich das Mucedin durch seine Zusammensetzung und, minder scharf, durch seine übrigen Eigenschaften.

DIE PROTEÏNKÖRNER.

§ 55.

In allen ruhenden Samen, aber auch in anderen ruhende Reservestoffe führenden Vegetationsorganen sind die Proteïnsubstanzen als körnige, dem Stärkemehl dem Ansehen nach ähnliche Gebilde abgelagert, welche ihr Entdecker, TH. HARTIG[1], Aleuron oder Klebermehl nannte, eine Bezeichnung, welche RAUWENHOFF später in Proteïnmehl, G. v. HOLLE[2] in Proteïnkörner verwandelte. Die letztere ist jetzt allgemein angenommen.

Die Proteïnkörner sind im Allgemeinen rundliche, eiförmige oder ellipsoidische Gebilde, meist farblos, doch kommen auch gefärbte vor. So gelbliche z. B. bei *Lupinus, Frangula* u. A., braunrothe bei *Arachis, Theobroma, Myrthus Pimenta,* rosenrothe bei *Laurus indica, nobilis, Hibiscus,* grüne bei *Knautia, Pistacia,* indigoblaue in den äussersten Zellschichten des bläulich-grauen Samens einer Abart von *Cheiranthus annuus, Panax, Knautia.*[3]

Die mittlere Grösse der Proteïnkörner fetthaltiger Samen liegt zwischen 3—12 Mikromillim. grössten Durchmessers, doch kommen auch Proteïnkörner von 55 Mikromillim. Durchmesser vor, dagegen finden sich aber auch sehr kleine Proteïnkörner von weniger als 1 Mikromillim. Durchmesser, namentlich sind die Proteïnkörner der vorwiegend stärkeführenden Samen von sehr geringer Grösse.

Die Oberfläche der Proteïnkörner erscheint häufig feingrubig, etwa wie die Oberfläche eines Fingerhutes. Eine Schichtung, analog den Stärkekörnern, ist ohne Weiteres nicht sichtbar und auch mit wenig Ausnahmen durch Anwendung besonderer Hülfsmittel nicht sichtbar zu machen. PFEFFER[4] hat Schichten an den Proteïnkörnern von *Paeonia humilis* oder *peregrina* beobachtet, nachdem Schnitte aus dem Endosperm dieser Samen kurze Zeit mit schwefelsäurehaltigem Alkohol digerirt und dann in Wasser gebracht worden waren. Doch sind diese Schichtungen nicht so zahlreich, wie bei den Stärkekörnern.

Alle Proteïnkörner sind von einem Häutchen, dem Hüllhäutchen,

---

[1] HARTIG, *Bot. Zeitg.* 1855 S. 881, 1856 S. 257.
[2] v. HOLLE, *Neues Jahrb. f. Pharm.* 10. Bd. S. 1.
[3] Vgl. HARTIG, *Entwickelungsgeschichte des Pflanzenkeims,* Leipzig 1858, S. 109.
[4] PFEFFER, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 8. Bd. S. 499.

umschlossen, das übrigens nicht etwas den Proteïnkörnern ganz Eigenthümliches ist, sondern sich überall da ausbildet, wo sich einzelne Massen von Proteïnsubstanzen gegen ihre Umgebung isoliren. Das Hüllhäutchen der Proteïnkörner speichert Jod und Farbstoffe auf und färbt sich bei successiver Behandlung mit Salpetersäure und Kali gelb. Es ist daher zweifellos ebenfalls proteïnartiger Natur, unterscheidet sich aber von der übrigen amorphen Substanz der Proteïnkörner durch seine grössere Resistenz gegen Lösungsmittel.

Alle Proteïnkörner enthalten ferner Einschlüsse und zwar von verschiedener Art. Die einen bestehen aus oxalsaurem Kalk und sind immer krystallisirt. Es sind diese aber nur beschränkt verbreitet. Dagegen fehlt eine zweite Art von Einschlüssen, welche von PFEFFER als Globoïde bezeichnet worden sind, in keinem Samen. Es sind kugelförmige, biscuit- oder traubenförmige Gebilde, welche keine Spur einer krystallinischen Beschaffenheit erkennen lassen. Diese Globoïde können eine relativ ansehnliche Grösse erreichen und kommen dann in Einzahl oder zu wenigen in einem Proteïnkorn vor, oder man findet Globoïde von fast unmessbarer Grösse, und dann zuweilen in sehr grosser Menge, in der ganzen Masse eines Proteïnkorns vertheilt. Mit sehr seltenen Ausnahmen führen die Proteïnkörner nur eine Art von Einschlüssen, entweder nur Globoïde oder nur Krystalle, ja gewöhnlich sind in derselben Zelle nur Globoïde oder nur Krystalle zu finden, wenn beide Arten von Einschlüssen in einem Samen vorkommen. Was die chemische Seite der Globoïde anlangt, so enthalten dieselben nach PFEFFER jedenfalls Kalk, Magnesia und Phosphorsäure neben organischer Substanz, so dass sie vielleicht als das Kalk-Magnesiasalz einer gepaarten Phosphorsäure zu betrachten sind. Sie sind in allen Säuren ohne Brausen löslich, wobei ein zartes, aus Proteïnstoffen bestehendes Hüllhäutchen zurückbleibt.

Bei der Mehrzahl der Pflanzen sind die genannten die einzigen Einschlüsse in der übrigens amorphen Substanz des Proteïnkorns. Bei anderen Pflanzen dagegen finden sich ausser den nie fehlenden Globoïden[1] noch weitere, merkwürdige, aus Eiweissstoffen bestehende Gebilde in die Substanz des Korns eingebettet, die nach ihrer äusseren Erscheinung vollkommen mit wahren Krystallen übereinstimmen, jedoch durch andere Eigenschaften (vgl. § 56) so wesentlich sich von diesen unterscheiden, dass ein diesen Beziehungen Rechnung tragender besonderer Name für sie eingeführt worden ist. Man bezeichnet sie nach C. NAEGELI als Krystalloïde. An dem krystalloïdführenden Proteïnkorn hat man also zu unterscheiden: 1) Das oben erwähnte, das ganze Korn umschliessende Hüllhäutchen. 2) Die amorphe Masse des Proteïnkorns, mit Beziehung auf die Einschlüsse auch wohl Hüllmasse genannt. 3) Die Einschlüsse selbst, welche in der Hüllmasse eingebettet sind und theils Globoïde, theils Krystalloïde, theils Krystalle sind. 4) Die Hüllhäutchen,

[1] Eine Ausnahme von der Regel, dass alle krystalloïdführenden Proteïnkörner gleichzeitig Globoïde als Einschlüsse enthalten, bildet *Aethusa Cynapium*, bei welcher Pflanze Proteïnkörner vorkommen, welche neben Krystalloïden nur Krystalle oder Krystalldrusen eingeschlossen enthalten (vgl. PFEFFER *loc. cit.* S. 451).

welche diese Einschlüsse umschliessen und bei vorsichtiger Lösung derselben sichtbar werden. Die Krystalloïde können ebenso, wie die Globoïde, in Mehrzahl in einem Proteïnkorn vorkommen.

Die amorphe Hüllmasse, in welcher die Krystalloïde eingebettet sind, kann reichlicher oder spärlicher vorhanden sein, sie kann aber auch gleich Null werden, d. h. ganz verschwunden sein, und dann besteht das Proteïnkorn nur aus dem mit einem Hüllhäutchen umgebenen Krystalloïd, welches frei in der Zelle liegt. Solche Proteïnkörner sind allerdings weniger in Samen, wohl aber in anderen Pflanzenorganen, z. B. den Kartoffeln, aufgefunden worden.

Die amorphe Substanz der Proteïnkörner (von den Einschlüssen abgesehen) besteht zum grössten Theil aus Proteïnstoffen. Die Körner sind unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol etc., oder diese Lösungsmittel lösen nur Spuren davon auf. Es kann also Fett nicht wesentlich an der Zusammensetzung betheiligt sein. Es folgt dies auch aus dem Verhalten der Körner zu anderen Lösungsmitteln. Beim Herumzerren von Samenschnitten mancher Pflanzen in Glycerin gelingt es, einzelne Proteïnkörner so vollkommen zu isoliren, dass auch nicht eine Spur der fettigen Grundmasse, in welcher sie in der Zelle eingebettet liegen, daran zu erkennen ist. Sind die Proteïnkörner in Glycerin löslich, so schreitet die Lösung ganz allmählich von aussen nach innen vor, und war das Glycerin sehr concentrirt, so findet eine Zersprengung des aus unlöslichen Proteïnstoffen bestehenden Hüllhäutchens nicht statt. In dem von diesem umgrenzten Raum kann man aber nie ein Oeltröpfchen finden, während etwaige, in dem Proteïnkorn mit eingeschlossene, kleine Globoïde sofort eine moleculare Bewegung beginnen und sich deutlich sichtbar in der Blase umhertummeln.

Zucker und lösliche Kohlehydrate überhaupt nehmen nach PFEFFER in wesentlicher Menge an der Zusammensetzung der Proteïnkörner ebenfalls nicht Theil. Zur Ermittlung dieser Thatsache benutzte der Genannte das Verhalten der Proteïnkörner zu Quecksilberchlorid, welches dieselben, wie die meisten Proteïnstoffe überhaupt, in eine in Wasser unlösliche Quecksilberverbindung überführt. Um diese ohne Desorganisation der Körner zu erhalten, digerirt man die Samenschnitte in kleinen Fläschchen während mindestens 12 Stunden mit einer etwa 2procentigen Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol, spült dann die Schnitte oberflächlich mit absolutem Alkohol ab und trägt sie in Wasser ein, in dem die Proteïnkörner nun unlöslich geworden sind. Das längere Verweilen in der Quecksilberchloridlösung ist nothwendig, weil sich die gewünschte Quecksilberverbindung innerhalb des absoluten Alkohols nur langsam bildet, und aus gleichem Grunde empfiehlt sich das nur oberflächliche Auswaschen mit absolutem Alkohol. Sollte nämlich dennoch ein Theil des Proteïnkorns der Wirkung der alkoholischen Quecksilberlösung sich entzogen haben, so tritt doch die Bildung der gewünschten Quecksilberverbindung sofort ein, sobald das noch mit dem Chlorid imprägnirte Korn mit Wasser in Berührung kommt.

Die in dieser Weise mit Sublimat unlöslich gemachten Proteïnkörner quellen in Wasser wohl etwas auf, nehmen aber beim Zurücktragen in

Alkohol nach einiger Zeit wieder ihr früheres Volumen an, ohne dass man im Stande ist, das Herauslösen wesentlicher Stoffmengen zu erkennen. Trotzdem fehlen die Kohlehydrate, wie das Ergebniss der makrochemischen Untersuchung lehrt (vgl. S. 295), den Proteïnkörnern nicht gänzlich, wenngleich nach diesen Versuchen PFEFFER's ein relatives Zurücktreten derselben zugegeben werden muss.

Die Proteïnkörner verschiedener Samen sind im Wasser theils löslich, theils unlöslich.[1] Ganz und vollkommen löslich sind indess wohl nur wenige, z. B. die von Paeonia. Bei anderen bleibt ein kleiner, unlöslicher Rest, welcher bei der Auflösung des Ganzen mit fortgeschwemmt wird. Noch andere scheinen vollständig unlöslich zu sein, z. B. die von *Cynoglossum officinale*, sie quellen in Wasser nur etwas auf, werden aber durch Eintragen in absoluten Alkohol wieder auf ihr ursprüngliches Volumen zurückgebracht. Zwischen den in Wasser löslichen und unlöslichen Körnern kann man alle möglichen Uebergänge finden, und zwar sind es nicht bloss solche verschiedener Abstammung, die sich verschieden verhalten, sondern Körner desselben Schnittes, sogar derselben Zellen, zeigen insofern Unterschiede, als beispielsweise neben scheinbar vollkommen unlöslichen solche vorkommen, welche geringe Mengen von Substanz an Wasser abgeben. Indess sind die Unterschiede bei Proteïnkörnern derselben Abstammung immer nur geringe. Dagegen findet sich in Bezug auf Löslichkeit der Körner in einzelnen Familien durchaus keine Uebereinstimmung, bei nächstverwandten Pflanzen sind in dieser Beziehung polare Gegensätze zu beobachten. Mit dem Alter der Samen scheinen die Proteïnkörner unlöslicher zu werden. So lösen sich z. B. nach PFEFFER die Körner aus 10 Jahre alten Samen von Paeonia sehr viel langsamer, als aus jüngeren. Es steht dies im Einklang mit ähnlichen Beobachtungen RITTHAUSEN's[2] über die mit zunehmendem Alter der Samen verminderte Löslichkeit des Legumins der Hülsenfrüchte.

Einwirkung von Alkohol führt die löslichen Proteïnkörner in eine coagulirte, unlösliche Modification über, doch gehört hierzu eine längere Zeit. Während 2—3tägigen Stehens der Samenschnitte mit absolutem Alkohol hat PFEFFER niemals eine Veränderung in Bezug auf Löslichkeit gefunden, wohl aber liess sich eine solche beobachten, wenn die Digestion acht Tage und länger fortgesetzt wurde.

Bei der Lösung der Proteïnkörner in Wasser schreitet die Einwirkung des letzteren centripetal fort, aber nicht immer auf allen Seiten gleichmässig, so dass innerhalb des selbstverständlich ungelöst bleibenden Hüll-

[1] Der Ausdruck, die Proteïnkörner sind in Wasser löslich, ist nicht streng richtig, weil diese sicher zum grössten Theil aus den in reinem Wasser unlöslichen Stoffen der Caseïngruppe bestehen. Es müsste daher richtiger heissen, die Proteïnkörner sind durch Vermittlung anderer, gleichzeitig in ihnen enthaltener Stoffe in Wasser löslich. Solche, die Auflösung von Proteïnstoffen vermittelnde Stoffe sind bekanntlich phosphorsaure Salze (vgl. S. 267). Dass diese Salze auch die Lösung der als Körner abgelagerten Proteïnstoffe bedingen, hat PFEFFER (*loc. cit.* S. 492) gezeigt, indem er dargethan hat, dass, wenn man die genannten Stoffe aus den Schnitten entfernt, die Proteïnkörner, mit Erhaltung ihrer sonstigen Löslichkeitsverhältnisse, die Löslichkeit in Wasser verlieren.

[2] RITTHAUSEN, *Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte u. Oelsamen*, Bonn 1872, S. 210.

häutchens das in Lösung begriffene Innere der Kornmasse verschiedene Formen annimmt, auch wohl in mehrere Stücke zerfällt.

In verdünntem, wässrigen Kali oder in Glycerin, dem man eine Spur Kali zugesetzt hat, lösen sich alle Proteïnkörner mit Zurücklassung des Hüllhäutchens auf. Bei den in Wasser unlöslichen Körnern ist bei Anwendung von verdünntem, wässrigen Kali die Lösung ebenfalls eine centripetal fortschreitende, wenn aber das Wasser nur ein Minimum von Kali enthält, dann beginnt die Lösung innen und rückt allmählich nach aussen vor, indem sich eine Höhlung bildet, die nach der Peripherie fortschreitend sich vergrössert. Auch bei den in die unlösliche Quecksilberverbindung übergeführten Proteïnkörnern lässt sich bei Einwirkung von kalihaltigem Wasser oder auch von sehr verdünnten Säuren eine Auflösung von innen nach aussen verfolgen.

Alle in Wasser unlöslichen Proteïnkörner gehen beim Kochen für sich, oder die in Wasser löslichen beim Kochen ihrer Quecksilberverbindung in Wasser, in einen Zustand über, in welchem sie in verdünntem Kali unlöslich sind, in diesem zwar aufquellen, aber schon durch Auswaschen des Kalis mit Wasser auf ihr ursprüngliches Volumen zurückkehren. Durch einfaches Kochen der Proteïnkörner mit Alkohol gelingt die Ueberführung in diese unlösliche Modification meist nicht. Die unlöslich gemachten Körner eignen sich am besten zur Vornahme der übrigen Proteïnreactionen. Behandlung mit Salpetersäure, dann mit Kali, giebt die gelbe, von Xanthoproteïnsäure herrührende Färbung, Zucker und Schwefelsäure geben eine rosenrothe Färbung. Selbstverständlich werden auch Jod und Farbstoffe aufgespeichert, wozu man übrigens auch die nicht in coagulirten Zustand gebrachten Proteïnkörner benutzen kann, wenn die Lösungen nur neutral sind.

Im polarisirten Licht zeigen die Proteïnkörner keine Farbenerscheinungen, sie sind also nicht doppelbrechend.[1]

Das Verhalten, welches die Proteïnkörner namentlich gegen Wasser zeigen, in welchem die meisten nur theilweise löslich sind, legt die Vermuthung nahe, dass solche nicht homogen, sondern Gemenge mehrerer Proteïnstoffe sein möchten. Es ist dies schon desshalb nicht unwahrscheinlich, weil die makrochemische Analyse in den meisten Samen mehrere Proteïnstoffe nachgewiesen hat, und nach dem ganzen Verhalten der Körner ein und derselben Pflanze nicht anzunehmen ist, dass diese verschiedenen chemischen Individuen auf verschiedene Proteïnkörner in verschiedenen Zellen vertheilt seien.

Die Zusammensetzung eines Proteïnkorns aus mehreren Proteïnstoffen lässt sich an den Körnern von *Paeonia humilis* oder *peregrina* erweisen, welche, wie früher erwähnt wurde, bei kürzerer Digestion mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und nachfolgendem Auswaschen mit Alkohol in Wasser eine Schichtung erkennen lassen. Diese Schichtung ist nach

[1] Deutliche Spuren von Doppelbrechung beobachtete bei Anwendung einer Glimmerplatte v. Mohl an den Proteïnkörnern von *Attalea funifera* (vgl. *Bot. Zeitg.* 1858 S. 17), die indess wohl auf die in diesen eingeschlossenen Krystalloïde zurückzuführen sein möchten.

PFEFFER die Folge eines Substanzverlustes, welchen das Proteïnkorn nicht durch seine ganze Masse hindurch gleichmässig, sondern nur an einzelnen Punkten erleidet. Durch die Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Alkohol wird nämlich der grösste Theil der in unverändertem Zustand vollständig in Wasser löslichen Substanz des Korns von Paeonia in eine, in Wasser unlösliche Modification übergeführt, während ein geringer Theil, dieser Behandlung ungeachtet, in Wasser löslich bleibt, und von diesem fortgeführt wird. Nach diesem verschiedenen Verhalten, denselben Einwirkungen gegenüber, hält PFEFFER die beiden Stoffe für chemisch verschieden.

Die Begründung vorstehender Sätze liegt nun in den folgenden Beobachtungen: Dass die Schichtung die Folge eines Substanzverlustes ist, wird bewiesen durch das Verhalten der geschichteten Körner gegen Alkohol, in welchem sie zwar ihren Durchmesser etwas verringern, ohne dass indess die Schichtung wieder zum Verschwinden käme, wie es der Fall sein müsste, wenn sie durch starkes Aufquellen der entsprechenden Zonen entstanden wäre; ferner dadurch, dass man keine oder nur ganz unbestimmte Andeutungen von Schichtung bemerken kann, wenn man Proteïnkörner, nachdem man sie durch Behandlung mit sublimathaltigem Alkohol oder auch durch verlängerte Digestion mit schwefelsäurehaltigem Alkohol vollständig unlöslich gemacht hat, in Wasser beobachtet. In diesem Verhalten liegt auch der Nachweis, dass der sich in Wasser lösende Bestandtheil des Korns ebenfalls eine Proteïnsubstanz sein muss, denn nur diese lassen sich unter allen überhaupt in Frage kommenden Pflanzenstoffen durch die Behandlung mit Quecksilbersalzen oder Alkohol in unlösliche Verbindungen überführen. Welcher Art der löslich bleibende Gemengtheil ist, ist freilich schwer zu bestimmen. An Albumin hat man dabei wohl nicht zu denken, weil dieses mit schwefelsäurehaltigem Alkohol sofort coaguliren und seine Löslichkeit in Wasser verlieren würde. Am wahrscheinlichsten dürfte man diesen Stoff den sogenannten Kleberproteïnstoffen zuzählen, welche in starkem Alkohol unlöslich, in verdünntem löslich sind. Die lösende Wirkung des Wassers auf das, durch schwefelsäurehaltigen Alkohol coagulirte Proteïnkorn würde dann mehr eine indirecte sein und in der Verdünnung des die Masse durchtränkenden Alkohols bestehen.

Eine makrochemische Untersuchung der Proteïnkörner hat zunächst mit der Schwierigkeit der Abscheidung und Reindarstellung derselben zu kämpfen. Man kann die Proteïnkörner in ähnlicher Weise aus den zerkleinerten Samen auswaschen, wie die Stärke, nur dass man selbstverständlich auf die Verwendung des Wassers zu diesem Zweck verzichten muss, da dieses die Körner ganz oder theilweise löst. Vielleicht könnte man Alkohol benutzen, da dieser nach PFEFFER bei kurzer, höchstens 2—3tägiger Einwirkung eine Veränderung in den Löslichkeitsverhältnissen nicht herbeiführt. O. MASCHKE und Andere haben sich nach HARTIG's Vorschlag zur Darstellung der Proteïnkörner der Paranuss, *Bertholletia excelsa*, des Provenceröls bedient.

Die zerriebenen Nüsse werden auf einem nicht zu dichten Seihtuch unter fortwährendem Umrühren so lange mit diesem Oel ausgewaschen,

bis das Ablaufende nicht mehr stark getrübt erscheint. Die Waschflüssigkeit wird zum Absetzen bei Seite gestellt, und dann das über dem Sediment stehende Oel mittels eines Hebers so vollständig wie möglich abgezogen. Der Bodensatz wird dann mit Aether durch Decantiren so lange ausgewaschen, als der auf Papier verdunstende Aether einen Fettfleck hinterlässt. Auf diese Weise erhielt MASCHKE[1] aus 100 Thln. Kerne 11 Thle. lufttrockener Proteïnkörner, ich erhielt aus 300 Grm. 30—40 Grm. Körner, was mit dem Resultat MASCHKE's übereinstimmt.

In den auf diese Weise dargestellten Proteïnkörnern von *Bertholletia excelsa* fand HARTIG[2] 9,46 p. C. Stickstoff, in den von *Lupinus luteus* 9,26 p. C. (da nichts darüber gesagt ist, wird wohl die Annahme, dass die Körner lufttrocken zur Analyse kamen, das Richtige treffen). Ferner fand MASCHKE[3] in lufttrockenen Körnern 9 p. C. Wasser, welches beim Erhitzen auf 90° wegging und beim Veraschen 12,5 p. C. Asche (auf lufttrockene Substanz bezogen), die wahrscheinlich aus grösseren Mengen von phosphorsaurem Kalk und Magnesia, und kleineren von phosphorsaurem Kali und Chlorkalium bestand.

Ich habe die Proteïnkörner von Bertholletia gleichfalls untersucht. Nach der Methode von HARTIG und MASCHKE aus dem zerkleinerten Samen mit Oel ausgewaschen, dann mit Aether entfettet und schliesslich durch längeres Verweilen über Schwefelsäure getrocknet, enthielten dieselben 9,27 p. C. Stickstoff. Eine mikroskopische Besichtigung dieses Präparats ergab indess noch eine ziemlich starke Verunreinigung durch Zellreste. Es wurde daher versucht, die Substanz mit 9,27 p. C. Stickstoff nochmals zu reinigen, indem dieselbe in sehr dichter Leinwand mit Alkohol ausgeknetet, und nur die ersten Portionen der Flüssigkeit, die bei leichtem Druck hindurchgingen, zur Gewinnung der Körner benutzt wurden. Die letzteren über Schwefelsäure getrocknet, enthalten noch 6 bis 7 p. C. Wasser, welches bei 100—110° weggeht, und ergeben dann, bei dieser Temperatur getrocknet:

	I	II	III	IV	V
Stickstoff	12,23 p. C.	12,55 p. C.	12,01 p. C.	11,93 p. C.	—
Asche	—	—	—	—	14,2 p. C.

Der Stickstoffgehalt der Körner ist also durch die zweite Behandlung wesentlich erhöht worden. Die mikroskopische Beobachtung zeigte sie jetzt fast vollkommen frei von den früher erwähnten Verunreinigungen.

Da die Proteïnsubstanz der Körner vermuthlich einen sehr hohen Stickstoffgehalt besitzt (vgl. S. 316), so wird man zu ihrer Berechnung aus dem Stickstoffgehalt diesen wahrscheinlich nur mit 5,5 multipliciren dürfen. Die Proteïnkörner hätten dann, entsprechend dem Gehalt von 12—12,5 p. C. Stickstoff, einen Gehalt von 66—69 p. C. an Proteïnsubstanz. Addirt man hierzu den Aschegehalt von 14 p. C., so bleibt zwischen dieser Summe und 100 noch ein Rest von 17—20 p. C., der aus

[1] MASCHKE, *Bot. Zeitg.* 1859 S. 410.
[2] HARTIG, *Pflanzenkeim* S. 112.
[3] MASCHKE, *loc. cit.* S. 446.

anderen Substanzen bestehen muss. Unter diesen werden sich jedenfalls organische Säuren befinden, die, verbunden mit einem Theil der Metalloxyde, vermuthlich die als Globoïde bezeichneten Einschlüsse der Körner ausmachen, gewiss aber befinden sich darunter auch Kohlehydrate. Entfernt man nämlich aus der wässrigen Lösung der Körner die Proteïnsubstanzen, so erhält man eine Mutterlauge, die nicht für sich, wohl aber nach kurzem Erhitzen mit Säure FEHLING'sche Flüssigkeit reducirt. Auch MASCHKE hat bereits die Gegenwart eines nicht direct reducirenden Kohlehydrats nachgewiesen. PFEFFER hält dasselbe indess nur für eine Verunreinigung des Proteïnkorns, herrührend von der Grundmasse, in welcher die Körner in den Zellen eingebettet liegen, also nicht für einen wesentlichen Bestandtheil des Proteïngebildes (vgl. S. 290).

DIE KRYSTALLOÏDE.

§ 56.

1. Vorkommen. Ausser den Globoïden enthalten die Proteïnkörner vieler Samen noch andere Einschlüsse, die sogenannten Krystalloïde. Das Vorkommen dieser Gebilde ist durchaus nicht als charakteristisches Merkmal einzelner Familien anzusehen, denn wenn auch die Samen einzelner Familien sich bis jetzt in allen untersuchten Fällen krystalloïdführend erwiesen haben, so ist dies doch bei anderen Familien keineswegs der Fall. Man kann daher aus dem Vorkommen von Krystalloïden in einer Pflanze einen Schluss auf ihr Vorkommen in den nahe verwandten nicht ziehen.

PFEFFER[1] giebt das nachstehende Verzeichniss der Pflanzen, bei welchen Krystalloïde bis jetzt beobachtet worden sind. Die Familie ist dann einfach genannt, wenn aus derselben keine Pflanze ohne Krystalloïde, wenigstens aber drei mit Krystalloïden bekannt sind. Nach PFEFFER's eigenen Beobachtungen sind zu verzeichnen: *Euphorbiaceae*, *Sesameae*, *Solaneae*, *Cacteae*, *Papaveraceae*, *Cucurbitaceae*, *Conifereae*, *Salvia sp.*, *Fumariaceae*, *Linum usitatissimum*, *Celtis australis*, *Viola sp.*, *Campanulaceae*, *Myrica cerifera*, *Myristica moschata*, *Plantago arenaria*, *Parietaria erecta*, *Passiflora vespertilio*, *Sparganium ramosum*, *Ruta graveolens*, *Bertholletia excelsa*. Aus solchen Familien, bei denen einzelne Arten Krystalloïde enthalten, andere aber frei davon sind, sind anzuführen: *Potentilla sp.*, *Aethusa Cynapium*, *Valerianella Auricula*, *Elaeis guyanensis*, *Cocos sp.*, *Asphodelus fistulosus*. Nach HARTIG kommen ausserdem Krystalloïde vor bei: *Tournefortia*, *Saussurea*, *Cladium*, *Carex Grayana*, *Marica*, *Vaccinium*, *Arbutus*, *Casuarina*, *Morus*, *Ulmus*, *Nyssa*, *Vinca*, *Magnoliaceae*; nach TRÉCUL ferner noch bei *Sideroxylon spinosum*, *Myristica sebifera* und *Bassella alba* und nach v. HOLLE bei *Urtica*, *Typhaceae*, *Menispermum canadense*, *Caprifoliaceae*, *Polygaleae*.

Wo Krystalloïde überhaupt vorkommen, da trifft man sie in der

[1] PFEFFER, *loc. cit.* S. 489.

bis das Ablaufende nicht mehr stark getrübt ... kleine, krystalloïdfreie keit wird zum Absetzen bei Seite gestellt, ... grösseren vorgefunden. ment stehende Oel mittels eines Hebers ... werden die, wenn nöthig, gezogen. Der Bodensatz wird dann mi... ser gebracht, welches die ausgewaschen, als der auf Papier ... macht und so die Krystalloïde hinterlässt. Auf diese Weise er... des Schnitts in dem Wasser- 11 Thle. lufttrockener Proteïnkö... leichtes Verschieben des Deck- Körner, was mit dem Results... ige Krystalloïde vollständig aus

In den auf diese Weise ... natürlich um so deutlicher in allen *excelsa* fand HARTIG[2] 9 ... nur schön kann man die Krystalloïde 9,26 p. C. (da nichts d... ande ist, nach der im vorigen § erwähnten Körner lufttrocken 7... er zu isoliren, und diese dann längere Zeit mit MASCHKE[3] in lufttr... rt, um die Hüllmasse aufzulösen. auf 90° wegginr... ser thierirt, Substanz bez... ch in anderen Pflanzenorganen als in den Reservestoffbehältern phorsaurer... hat man Krystalloïde gefunden. In der Rindenschicht der und Chlo... Krystalloïde vor, auf welche F. COHN[1] zuerst aufmerk- Ic... sam gemacht hat. Um sie zu beobachten, entfernt man durch einen feinen Nach... Schnitt die Korkschale von der Rindenschicht der Kartoffel und schneidet Se... von der letzteren eine möglichst dünne Scheibe parallel der Schale ab. ... Die oberen Zellen der Rindenschicht enthalten ausser einem grossen Zellkern nur noch ein trübes, feinkörniges Protoplasma, die tieferen Zelllagen umschliessen ausserdem noch wenig und kleine Stärkekörner, die noch tiefer nach innen gelegenen sind mit grossen Stärkekörnern ganz erfüllt. Die oberen, stärkefreien oder -armen Zellen sind es nun, welche am leichtesten Krystalloïde erkennen lassen und zwar häufig in grosser Anzahl, so dass fast in jeder Zelle eins, hier und da auch mehrere liegen. Noch leichter bringt man die Krystalloïde der Kartoffel vor das Auge, wenn man die ganze Kartoffel kocht, die Kartoffelschale abzieht und von der darunterliegenden Schicht dünne Häutchen abhebt. Werden diese durch einen leichten Druck des Deckgläschens ausgebreitet, so isoliren sich die Zellen in der Regel vollständig, und man erkennt in ihnen, inmitten der zu Kleister aufgequollenen, aber höchst durchsichtig gewordenen Stärkekörner, die Krystalloïde, die zwar jetzt viel deutlicher hervortreten, als in der ungekochten, der Stärke wegen minder durchsichtigen Zelle, indess durch das Kochen einige Veränderungen erlitten haben, von denen später die Rede sein wird.

Nicht alle Kartoffelsorten enthalten übrigens Krystalloïde, man sucht hier und da vergeblich darnach. Auch bezüglich der Grösse der Krystalloïde kommen, nach dem Alter der Knolle, nach der Eigenthümlichkeit der Sorte und nach Lage der Zellschicht, Verschiedenheiten vor. Die alleräussersten Zellreihen haben meist kleinere Krystalloïde, als die mehr nach innen gelegenen. Die Krystalloïde der Kartoffel liegen frei im Zellraum und sind mit keiner Hüllmasse umgeben.

In den Zellkernen von *Lathraea squamaria* hat L. RADLKOFER[2]

---

[1] COHN, *Journ. f. prakt. Chemie* 80. Bd. S. 129.

[2] RADLKOFER, *Ueber Krystalle proteïnartiger Körper pflanzlichen u. thierischen Ursprungs*, Leipzig 1859, S. 1.

Krystalloïde aufgefunden, die indess ihrer ausserordentlichen Vergänglichkeit wegen, namentlich in Berührung mit Wasser, ziemlich schwierig zu beobachten sind. Zur Herstellung der Präparate benutzt RADLKOFER vorzüglich Samenknospen zur Zeit, wo sie die volle Grösse des reifen Samens erreicht, aber noch vollkommen ihre weisse Farbe behalten haben. Die möglichst parallel der Oberfläche der Samenknospe abgehobenen Schnitte werden am besten so auf den Objectträger gebracht, dass nur ihre untere Fläche von so viel Wasser benetzt wird, als nothwendig ist, um die augenblickliche Vertrocknung zu verhüten. Das weitere, zur Erlangung der nöthigen Durchsichtigkeit erforderliche Wasser wird erst zugegeben, wenn der Schnitt unter Deckglas in das Gesichtsfeld gebracht ist. In den nahezu kubisch gestalteten Epithelialzellen sieht man nun in dem Wandbeleg des Protoplasmas eingebettet einen ovalen Zellkern, in welchem in verschiedener Anordnung eine Mehrzahl von Kryställchen zu erkennen ist. Dieselben widerstehen nicht lange dem Einfluss des Wassers, unter welchem der Schnitt betrachtet wird, sie verschwinden, und gleichzeitig hiermit stellt sich eine ungleichmässige, dicht granulöse Trübung durch den ganzen Kern hin ein, oder es umschliesst die trübe Masse zwei bis drei sich berührende und bis an die Contour des Kerns reichende, vacuolenartige, weniger trübe Räume. Zwischen diesen Vacuolenräumen wird das meist vorher nicht unterscheidbare, wirkliche Kernkörperchen sichtbar.

Da die Krystalloïde von Lathraea ebenfalls beim Kochen in den coagulirten, unlöslichen Zustand übergehen, so kann man, wenn es nur auf ihre Betrachtung ankommt, ebenfalls Schnitte aus vorher gekochten Theilen der Pflanze anwenden. Sie lassen sich dann leicht unter Wasser beobachten.

Ausser in der Samenknospe, in welcher sie aber ausser in den Oberflächenzellen nirgends sonst gefunden werden, kommen die Krystalloïde noch vor in den Zellkernen aller zur Zeit der Samenreife noch vorhandenen Blüthentheile. Zunächst in den dickfleischigen Samenpolstern und in den Wandungen des nicht austrocknenden, aufspringenden Fruchtgehäuses. Ferner in dem vergrösserten, dickhäutigen Kelche, und zwar sowohl in der äusseren mit Spaltöffnungen versehenen, als in der inneren Oberhaut, als auch in dem dazwischen gelegenen, meist aus vier Zelllagen gebildeten, lockeren Parenchym. Weiter in den Blüthenstielen und Bracteen, auch die blüthentragende Achse besitzt sowohl in ihrem oberen mit Blüthen besetzten, als in ihrem unteren, in der Erde steckenden Theile, und zwar in den Zellen des Markes, der Rinde und der Oberhaut, krystallhaltige Kerne. Desgleichen die unterirdischen Blätter der gleichen Achse. Ueberall in den genannten Theilen haben die Krystalloïde eine weit geringere Grösse, als in den Kernen der Samenknospe, die geringste in den Bracteen und im Kelche.

Die zu der gleichen Familie gehörigen und hinsichtlich der Lebensweise mit Lathraea übereinstimmenden Orobanchen enthalten keine Krystalloïde, ebenso wenig wie die darauf untersuchten zu den nahe verwandten Scrophularineen gehörigen Arten von Melampyrum, Pedicularis, Rhinanthus. Auch in *Monotropa Hypopitys* konnte RADLKOFER keine Krystalloïde auffinden.

Sieht man ab von den sogenannten Farbstoffkrystalloïden, welche, da sie nur zum geringen Theil aus Proteïnstoffen zu bestehen scheinen, erst später besprochen werden sollen (vgl. § 58), so sind die genannten Fälle die einzigen, bei denen in phanerogamen Pflanzen Krystalloïde nachgewiesen worden sind. Es sind aber auch in kryptogamischen Gewächsen Krystalloïde aufgefunden worden. C. CRAMER[1] entdeckte solche in gewissen Florideen, namentlich in *Bornetia secundiflora* und anderen, welche theils in concentrirter Kochsalzlösung, theils in Weingeist aufbewahrt worden waren, während in solchen Herbariumexemplaren, welche vorher nachweislich mit keiner der beiden Flüssigkeiten in Berührung gekommen waren, keine Krystalloïde aufgefunden werden konnten. CRAMER unterschied die krystalloïdbildenden Substanzen nach ihrer Gestalt als hexagonales und oktaedrisches Rhodospermin. Ersteres war überdies gefärbt und wurde ausser im Zellinhalt noch in dem Raum zwischen contrahirtem Primordialschlauch und Zellmembran gefunden. Aus diesem ganzen Verhalten schloss CRAMER, dass mindestens das hexagonale Rhodospermin ein Kunstproduct sein müsse, entstanden durch Einwirkung des Kochsalzes oder des Alkohols auf den Zellinhalt. Diese Vermuthung ist wahrscheinlich richtig (vgl. S. 320), dagegen ist das sog. oktaedrische Rhodospermin sicher kein Kunstproduct, da es COHN[2] auch in lebenden Exemplaren von *Bornetia secundiflora* beobachtet hat. Der Zellinhalt dieser Pflanze besteht aus einem farblosen Zellsaft, der die ganze Zellhöhle erfüllt, und einem Wandbeleg, der aus den rothen in farbloses Protoplasma eingebetteten Farbstoffkörperchen besteht. Zwischen diesen rothen Körperchen sind zahlreiche, farblose Krystalloïde, sehr vollkommen ausgebildete Oktaeder, eingebettet.

Wenn nun hiernach das oktaedrische Rhodospermin CRAMER's sich auf natürlichem Wege gebildet hat, so ist doch zu beachten, dass es von CRAMER nicht mehr in natürlichem, sondern in einem, durch künstliche Mittel veränderten Zustand untersucht worden ist. Durch die lange Berührung mit den oben genannten Flüssigkeiten, in welchen die betreffenden Pflanzen aufbewahrt worden waren, mussten die Proteïnkrystalloïde vielmehr in den coagulirten Zustand übergehen.

Farblose Krystalloïde hat J. KLEIN[3] noch beobachtet in *Griffithsia barbata* und *neapolitana*, *Gongroceras pellucidum* und *Callithamnion seminudum*, doch scheint in diesen Algen das Vorkommen der Krystalloïde kein ganz allgemeines zu sein. Von vier untersuchten Exemplaren von *Gr. barbata* enthielt nur das eine dieselben in sehr grossen Mengen, während in den übrigen nichts davon zu finden war. Die ersten Krystalloïde findet man bei dieser Alge schon in der 4. und 5. Zelle von der Spitze aus, doch sind sie dort noch klein und nur durch ihren Glanz zu erkennen. In den unteren und grösseren Zellen nimmt ihre Grösse und ihre Anzahl zu, so dass oft in ein und derselben Zelle bis 100 Krystalloïde zu finden sind. In *Gongroceras pellucidum* finden sich die

---

[1] CRAMER, *Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. z. Zürich* 7. Bd. S. 350.
[2] COHN, SCHULTZE's *Archiv f. mikroskop. Anat.* 3. Bd. S. 23.
[3] KLEIN, *Flora* 1871 S. 161, auch PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 8. Bd. S. 337.

Krystalloïde nur sehr spärlich, und selbst in vielzelligen Aesten meist nur in 1 bis 3 Zellen.

Weitere Beispiele für das Vorkommen bei den Kryptogamen bieten die zuerst von KLEIN in Pilobolus, später von PH. VAN THIEGHEM[1] in den Mucorineen überhaupt aufgefundenen Krystalloïde. Sie finden sich namentlich in den Fruchthyphen. Sobald dieselben sich aus dem Mycelium erheben, erleidet das darin angehäufte dichte und körnige Protoplasma eine Umwandlung, und es scheiden sich farblose Krystalloïde aus, welche in der Masse des Protoplasmas zunächst eingebettet bleiben, und deren Zahl, in dem Masse, als die Fruchthyphe sich vergrössert, zunimmt. Bei Anlegung des Sporangiums bleiben die Krystalloïde unterhalb der dasselbe abschliessenden Membran in der Fruchthyphe und der Columella. Bei der Reife des Sporangiums, sobald die Hyphe ihr Wachsthum beendigt hat, finden sich die Krystalloïde zum Theil frei schwimmend in dem Zellsaft, zum Theil noch in der Schicht des wandständigen Protoplasmas, aus dem sie indess frei werden, nach Massgabe, als dieses verbraucht und daher dünner wird. Schliesslich lösen sie sich im Zellsaft auf und verschwinden. Aus der abgeschnittenen reifen Fruchthyphe kann man sie leicht durch gelinden Druck in das umgebende Wasser heraustreiben. Ausser in den Fruchthyphen finden sich die Krystalloïde bei den Mucorineen auch in dem Geschlechtsapparat, unterhalb der die Copulationszellen abschliessenden Membranen in den diese tragenden Aesten des Myceliums. Das die Zygosporen bildende Protoplasma ist frei davon. Beim Keimen der Zygospore treten indess Krystalloïde in dem Conidiumträger auf. Hier und da findet man auch Krystalloïde in dem Mycelium, aber immer nur in der Nähe der Insertionsstellen der Sporangien oder Zygosporen bildenden Aeste. VAN THIEGHEM bezeichnet die die Krystalloïde der Mucorineen bildende eiweissartige Substanz als Mucorin und hält sie nach ihrem ganzen Auftreten für einen Auswurfsstoff, der aus dem Protoplasma ausgeschieden wird und nicht weiter für das Leben der Pflanze in Betracht kommt. In anderen Pilzen hat VAN THIEGHEM bis jetzt nur in einer wahrscheinlich zu den Ascomyceten gehörigen neuen Species, *Dimargaris cristalligena*, Krystalloïde aufgefunden.

G. KRAUS[2] hat endlich Krystalloïde beschrieben, welche in der Epidermis von *Polypodium ireoïdes* vorkommen. Auf jedem Schnitt der ober- und unterseitigen Epidermis der Wedel dieses Farnkrauts (allerdings nicht aller Exemplare) sieht man in jeder Zelle eines oder mehrere derselben.

2. Form der Krystalloïde. Bezüglich ihrer krystallographischen Beschaffenheit sind nur wenige Krystalloïde näher untersucht. Am genauesten die der Paranuss durch C. NAEGELI.[3] Den Winkelmessungen, durch welche allein hier endgültige Resultate erreicht werden können, treten allerdings kaum zu überwindende Schwierigkeiten entgegen. Denn,

---

[1] VAN THIEGHEM, *Annales des sciences nat. Botanique* [6] 1. Bd. S. 24.
[2] KRAUS, PRINGSHEIM, *Jahrb. f. wiss. Bot.* 8. Bd. S. 426.
[3] NAEGELI, *Sitzungsber. d. k. b. Akad. z. München* 1862 2. Bd. S. 120.

abgesehen von den allgemeinen mit derartigen Bestimmungen verknüpften Schwierigkeiten, tritt scharfen Messungen speciell noch der Umstand hinderlich entgegen, dass die Winkel der Krystalloïde mit dem Medium veränderlich sind, in welchem man sie betrachtet. Sie zeigen im trockenen Zustand, in Glycerinlösung, in Wasser, in schwach sauren und alkalischen Lösungen etwas ungleiche Werthe. Trotz alledem glaubt NAEGELI, den möglichen Fehler seiner Messungen nicht höher als höchstens 1° annehmen zu dürfen.

Die Krystalloïde der Paranuss zeigen sich bei oberflächlicher Betrachtung fast alle als Rhomboeder, zum Theil mit mehr oder weniger weitgehender Abstumpfung der beiden spitzen Endecken, oder als scheinbar regelmässige Oktaeder. Man kann hiernach die Gestalten entweder beziehen auf das hexagonale System oder auf das monoklinische. Gehören sie dem ersteren an, so sind es wirkliche Rhomboeder. Die Formen mit den abgestumpften Endecken und die Oktaeder sind alsdann als Combinationen des Rhomboeders mit dem Pinakoïd aufzufassen, welches in letzterem Fall soweit gewachsen ist, bis es oben mit den drei oberen, unten mit den drei unteren Mittelecken zum Durchschnitt gekommen ist. Gehören die Formen dagegen dem monoklinen System an, so sind die rhomboederähnlichen Gestalten zu betrachten als Combinationen eines monoklinen Prismas mit dem basischen Pinakoïd, während die Formen mit abgestumpften Endecken und die scheinbaren Oktaeder als Combinationen der eben genannten Krystallform mit einem positiven Hemidoma erscheinen, welches im letzteren Fall wiederum so weit gewachsen ist, bis seine Flächen beziehentlich durch die beiden oberen und die beiden unteren im orthodiagonalen Hauptschnitt gelegenen Eckpunkte und beziehentlich durch den unteren und oberen im klinodiagonalen Hauptschnitt gelegenen Eckpunkt hindurchgehen.

Dass die Krystallform dem monoklinen und nicht dem hexagonalen System angehört, dafür sprechen nun nach NAEGELI folgende Gründe:

1. In den rhomboederähnlichen Formen ist der spitze Winkel aller scheinbaren Rhomboeder etwas grösser als 60°, im trockenen Zustand, in Glycerin und in Wasser wird er gewöhnlich zu 61—65° gefunden. Wäre die Form ein wirkliches Rhomboeder, so müssten, wenn sich dasselbe durch Wachsen des Pinakoïds zum Oktaeder abgestumpft hat, die Reste der Rhomben als gleichschenklige Dreiecke erscheinen, in welchen, da der Winkel der Spitze grösser als 60° gefunden worden ist, die beiden Winkel an der Basis kleiner als 60° sein müssten. Dies ist nun nicht der Fall. Diese Dreiecke haben constant zwei grössere und einen kleineren Winkel. Es wurden als Mittelwerthe gefunden:

63°	63,25°	54,5°
61,5°	62°	57,5°
61°	62°	57°

2. Bei den wahren Rhomboedern müssen die zweierlei Neigungswinkel der Flächen beziehentlich überall dieselben sein. Bei dem mit einem Pinakoïd combinirten Prisma könnte allerdings, braucht aber dasselbe nicht der Fall zu sein. Die Beobachtungen haben nun Neigungs-

winkel verschiedener Grösse ergeben, sprechen also für die erwähnte Combination des monoklinen Systems. Es betragen nämlich die spitzen Neigungswinkel zweier Prismenflächen fast 75°, die spitzen Neigungswinkel zwischen Prismenfläche und Pinakoïd etwas weniger, nämlich 71°.

3. Die als Abstumpfungen der Polecke des wahren Rhomboeders auftretenden Pinakoïde sind gleichseitige Dreiecke, während die als Abstumpfung des monoklinen Prismas mit Pinakoïd auftretende Hemidomenfläche wenigstens kein gleichseitiges Dreieck sein müsste. Bei einigen Krystalloïden scheinen diese Abstumpfungsflächen nahezu gleichseitige Dreiecke zu sein, indem die drei Winkel wenig von 60° abweichen. Bei anderen dagegen differiren diese Winkel deutlich um 2—6° von einander.

4. Wenn die Krystalloïde Rhomboeder wären, so müssten bei der Einwirkung derjenigen Mittel, welche die relativen Dimensionen und die Winkel verändern, diese Veränderungen an den sechs Rhombenflächen des Rhomboeders in gleicher Weise eintreten. Dies scheint ebenfalls nicht der Fall zu sein. Es giebt eine rhombische Fläche, welche im trockenen Zustand und bei der Befeuchtung mit Wasser ihren spitzen Winkel von 63—65° kaum verändert, während andere ihn um 2—4,5° vergrössern oder verkleinern.

Betrachtet man die Krystallform als ein mit dem basischen Pinakoïd combinirtes, monoklines Prisma mit mehr oder weniger durch Hemidomenflächen abgestumpften, spitzen Ecken, so weicht dieselbe allerdings nur wenig von dem Rhomboeder ab. Mit Berücksichtigung aller verschiedenen Messungen giebt Naegeli folgende Werthe, als der Wirklichkeit mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit nahe kommend, an: Die Neigung der Säule, d. h. der spitze Winkel zwischen krystallographischer Hauptachse und Klinodiagonale ist beinahe 58°, der spitze Winkel der Pinakoïdflächen ist 65,5°, derjenige der Prismenflächen 63,5°. Die Neigungswinkel der Prismenflächen zu einander oder der Prismen- und Pinakoïdfläche sind bereits oben unter 2 angegeben.

Bei der Entscheidung der Frage, ob die Krystalloïde der Paranuss rhombisch oder monoklinisch seien, ist noch ein wichtiger Umstand zu berücksichtigen. Die Krystalloïde weichen darin von den Krystallen wesentlich ab, dass ihre Winkel viel weniger constant sind. Wenn man an verschiedenen, vollkommen gut entwickelten Krystalloïden, die sich unter denselben Verhältnissen befinden, die nämlichen Winkel misst, so findet man häufig Abweichungen von mehreren Graden. Ebenso beobachtet man zuweilen, dass die gegenüberliegenden Flächen nicht genau parallel sind, sondern um mehrere Grade differiren. Bei dieser Unbeständigkeit der Winkel könnte man auch die Krystallform als rhomboedrisch betrachten, nur würde dann die Veränderlichkeit noch grösser. Der Vorzug, den die Annahme der monoklinischen Gestalt hat, besteht also nur darin, dass man dabei die Winkel innerhalb engerer Grenzen variiren lassen muss, als wenn man die Krystalloïde dem hexagonalen System unterwirft.

Alle anderen Beobachter, namentlich Hartig, Maschke und Radlkofer stimmen in ihren Angaben mit Naegeli überein, nur die Auffassung ist eine verschiedene. Maschke schreibt die Krystalloïde der Paranuss

dem tesseralen System zu, verleitet durch die Beobachtung der scheinbaren Oktaeder und scheinbarer Tetraeder. Letztere, die sich in der That hier und da beobachten lassen, sind wohl nur als Bruchstücke ganzer Krystalloïde aufzufassen. Auch die Rhomboeder leitet MASCHKE eigenthümlicher Weise von dem tesseralen Oktaeder ab. HARTIG und RADLKOFER halten die Formen für wahre Rhomboeder.

Es wurde oben bereits erwähnt, dass der gleiche Winkel etwas ungleiche Werthe zeigen kann, wenn das Krystalloïd in verschiedenen Medien sich befindet. Vergleicht man z. B. die Krystalloïde im durch Wasser befeuchteten und im trockenen Zustand, so bemerkt man oft, dass der nämliche, spitze Rhombenwinkel beim Eintrocknen um 2—5° grösser wird. In einzelnen anderen Fällen kann man an dem Winkel einer rhombischen Fläche keinen Unterschied zwischen trockenem und befeuchtetem Zustand wahrnehmen, und wiederum in anderen lässt sich die entgegengesetzte Veränderung von der vorhin erwähnten beobachten: der spitze Winkel ist an dem trockenen Krystalloïd kleiner, als an dem von Wasser durchdrungenen. Wenn von Wasser durchdrungene Krystalloïde durch Aetzkalilösung etwas mehr aufquellen, so werden die spitzen Winkel der rhombischen Flächen häufig um etwa 4—5° kleiner, doch scheint auch hier zuweilen dass Gegentheil einzutreten, und der fragliche Winkel in Kali grösser zu werden.

Dieses entgegengesetzte Verhalten verschiedener Winkel gegen Quellungsmittel beruht möglicherweise auf dem verschiedenen, krystallographischen Werth, den sie besitzen, sobald man die Krystalloïde als monokline Formen auffasst. Wenn nämlich die Krystalloïde rhomboedrisch wären, so müssten alle spitzen Winkel der rhombischen Flächen die nämlichen Veränderungen zeigen, wenn sie dagegen monoklinisch sind, so könnte bei der Aufnahme von Imbibitionsflüssigkeit die Vergrösserung in der Richtung der Säulenachse und in zwei dazu senkrechten Richtungen drei verschiedenen Werthen entsprechen, und es könnten demnach die spitzen Winkel der Prismenflächen kleiner, die der Pinakoïdflächen grösser werden oder umgekehrt.

Die Anwendung des polarisirten Lichts giebt wenig Aufschluss über das Krystallsystem. Die Krystalloïde zeigen keine doppelbrechenden Eigenschaften, wenn sie, als Rhomboeder aufgefasst, so gestellt sind, dass ihre krystallographische Hauptachse senkrecht steht. Es würde das entscheidend für das hexagonale System sein; indess hält NAEGELI es doch nicht für ausgeschlossen, dass sie zwei optische Achsen haben, welche sich der Achse des scheinbaren Rhomboeders sehr nähern. Bei horizontaler Achsenlage im Roth 1. Ordnung, mit Hülfe eines Gypsplättchens beobachtet, erscheinen die Krystalloïde in Subtractionsfarben, wenn die krystallographische Hauptachse sich mit der Achse der grössten Elasticität im Gypsplättchen kreuzt, in Additionsfarben, wenn beide gleich orientirt sind. Hieraus folgt, dass es die Achse der grösseren Elasticität (oder geringeren Aetherdichtigkeit) ist, welche mit der krystallographischen Hauptachse zusammenfällt, dass die Krystalloïde also, einmal als hexagonal betrachtet, zu den optisch positiven Krystallen gehören.

Ganz ähnliche, scharf ausgeprägte, rhomboedrische Formen sind

von HARTIG[1] beobachtet bei Pistia, Vaccinium, Vinca, Hyoscyamus und mehreren Palmen. Die übrigen Angaben HARTIG's, bezüglich der Gestalt anderer Krystalloïde, können hier übergangen werden, weil sie zu unbestimmter Natur sind. Die Krystalloïde von *Sparganium ramosum* sind nach RADLKOFER's[2] Beschreibung und Abbildung denen von Bertholletia ausserordentlich ähnlich, sollen aber nach ihrem Verhalten im polarisirten Licht auf einem Gypsplättchen mit Roth 1. Ordnung optisch negativ sein. Die Krystalloïde von Ricinus sind nach demselben oktaedrischer und tetraedrischer Gestalt. Ihr optisches Verhalten wurde nicht geprüft.

Die Krystalloïde der Kartoffel erscheinen in der grössten Mehrzahl dem Auge als so vollkommene Würfel, dass man auf den ersten Blick nicht anstehen wird, sie mit COHN dem tesseralen System zuzuzählen. Doch kommen, wie P. SORAUER gesehen hat, auch Gestalten vor, welche man für tetragonale oder rhombische Prismen halten könnte. Diese Formen sind vielleicht nur Bruchstücke grösserer Krystalloïde, da COHN als eine häufig zu beobachtende Wirkung des Wassers ein Zerfallen derselben angiebt, in der Art, dass sie durch eine der Basis parallele Fläche in zwei Tafeln von halber Höhe gespalten werden. Jedenfalls sind die Krystalloïde der Kartoffel doppelbrechend, und wenn nun auch bekannt ist, dass in einzelnen Fällen tesserale Krystalle diese Eigenschaft in Folge besonderer Structurverhältnisse zeigen können, so muss man sich doch hüten, ohne zwingende Gründe von der allgemeinen Regel abzuweichen. Zwingende Gründe, die Kartoffelkrystalloïde, trotz ihrer Doppelbrechung, für tesseral zu halten, liegen aber nicht vor. Man darf nämlich nicht vergessen, dass in anderen Krystallsystemen Combinationen auftreten können, welche dem Hexaeder des tesseralen Systems bis zum Verwechseln ähnlich sind, jedenfalls sich von diesem nicht durch den blossen Augenschein, sondern nur durch die genauesten Messungen werden unterscheiden lassen. Bis letztere ausgeführt sind, oder bis Combinationsflächen beobachtet sind, welche sich in kein anderes als das tesserale System einreihen lassen, steht der Annahme, dass die doppelbrechenden Krystalloïde der Kartoffel einem anderen als dem tesseralen System angehören, nichts im Wege. — Die Grösse der Krystalloïde schwankt, wie bereits früher bemerkt. COHN hat Würfel von 7—13 Mikromillim. Seitenlänge gemessen. In jungen Frühjahrskartoffeln fand er solche von höchstens 4 Mikromillim. Seitenlänge.

Die Krystalloïde im Zellkern von *Lathraea squamaria* haben nach RADLKOFER die Gestalt dünner, quadratischer oder rectangulärer Plättchen. Rhombische oder trapezoïdische Flächen, welche sich nicht selten finden, scheinen nur durch geneigte Lage der Plättchen bedingt zu sein. Sie sind vollkommen farblos, durchsichtig, brechen das Licht weit stärker, als die übrigen Theile des Kerns, und sind doppelbrechend, wie die Untersuchung im polarisirten Licht unter Einschaltung eines Gypsplättchens erkennen lässt. Die Doppelbrechung ist auch bei vollkommen horizontaler Lage der quadratischen Flächen zu beobachten. Hiernach könnten die Krystal-

[1] HARTIG, *Pflanzenkeim* S. 114.
[2] RADLKOFER, *Krystalle proteïnartiger Körper* S. 57.

loïde als tetragonale Prismen mit Pinakoïd nicht aufgefasst werden, da solche in der Richtung der krystallographischen Hauptachse einfachbrechend sein müssten. Die grössere Wahrscheinlichkeit besteht daher, dass diese Plättchen dem rhombischen Krystallsystem angehören und ihres quadratischen oder rectangulären Querschnitts wegen als Combinationen der drei Pinakoïde des Systems zu erklären sind. Unter den grösseren Plättchen finden sich welche, an denen die Seite der quadratischen Endfläche bis zu 8 Mikromillim. misst. Die Dicke (der Durchmesser von einer basischen Fläche bis zur anderen) ist schwer zu bestimmen, da an den eng neben einander liegenden Plättchen die Grenzen der einzelnen nicht immer sicher erkennbar sind. Sie scheint im Mittel 2 Mikromillim. zu betragen.

Die Angaben über die Krystallform der Krystalloïde in anderen Pflanzen fliessen spärlicher, und sind theilweise schon erwähnt. Das sog. oktaedrische Rhodospermin Cramer's aus *Bornetia secundiflora* hat bisweilen deutlich die Gestalt von Oktaedern mit drei ungleichen Achsen, von denen die kürzeste senkrecht auf den übrigen sich schiefschneidenden zu stehen scheint. Diese Krystalloïde gehören also wohl dem monoklinen System an. Der grösste Durchmesser steigt nicht über 34 Mikromillim. An einem besonders schön entwickelten Exemplar zeigten die drei Achsen die Längenverhältnisse 1 : 2 : 3. Die beiden grössten Achsen bildeten dabei einen Winkel von ungefähr 98°. Die Krystalloïde von *Griffithsia barbata* lassen sich nach Klein auf drei Formen zurückführen. Am häufigsten findet man rhombisch oder rhomboïdisch aussehende Krystalloïde, bei denen aber der Parallelismus der Flächen meist gestört ist, und die Kanten und Ecken schlecht ausgebildet sind. Sehr selten lassen sie dagegen eine oktaedrische Gestalt erkennen, und zwar findet man unter dieser Form die relativ grössten Krystalloïde. Die zweite Form bildet rechteckige Täfelchen mit scharfen Kanten und Ecken und scheint Prismen vorzustellen. Die dritte Form erscheint in sechseckigen Täfelchen, welche meist einzeln, selten zu mehreren vereinigt vorkommen, sie haben meist scharfe Kanten und Ecken, wenn auch nicht immer ganz regelmässige Form. Möglicherweise gehören sie zur zweiten Form, so dass beide als Prismen im Längs- und Querschnitt zu betrachten wären. In *Gr. neapolitana* finden sich ebenfalls zwei verschiedene Formen von Krystalloïden, welche in einander überzugehen scheinen. Man findet nämlich in gewissen Pflanzen nur verschieden grosse, mattglänzende Plättchen von meist viereckiger, aber sehr selten regelmässiger Gestalt, einen Rhombus oder ein Rechteck darstellend. In anderen kommen eine Menge kleiner, beiderseits zugespitzter, farbloser Nadeln vor, theils kreuzweise über einander gelagert, theils strahlig angeordnet, meist aber zu mehreren beisammen und in eine rundliche Masse eingebettet, welche dieselben Eigenschaften besitzt, wie die Nadeln. Da wieder in anderen Exemplaren in den Spitzenzellen sich meist nur die viereckigen, unregelmässigen Plättchen finden, während in den übrigen Zellen neben diesen die in rundliche Massen eingebetteten Nadeln vorkommen, so ist wohl die Vermuthung, dass diese aus jenen erst hervorgehen, nicht ungerechtfertigt. Die Krystalloïde von *Gongroceras pellucidum* stellen rhombische oder rhomboïdische Täfelchen vor,

bei denen oft die spitzeren Ecken abgestumpft erscheinen. Die von *Callithamnion seminudum* sind wieder rechteckige Täfelchen mit scharfen Ecken und Kanten und dabei meist 2—4 Mal so lang als breit.

Die Krystalloïde von *Polypodium ireoïdes* beschreibt KRAUS als scharf ausgeprägte Doppelpyramiden (reguläre Oktaeder?), seltener als stumpf endende oder mit der Pyramide combinirte Prismen. Am seltensten wurden Zwillingsoktaeder, die mit ihren langen Achsen zusammenhängen, kreuzweis zusammengelegte Prismen und Pyramiden, oder dem Kalkoxalat ähnliche Drusen gefunden. KRAUS lässt es dahingestellt, ob diese Formen in das tesserale oder rhomboedrische System zu stellen seien. Nach der von ihm gegebenen Beschreibung können sie indess dem ersteren nicht wohl untergeordnet werden.

Die Krystalloïde sämmtlicher Proteïnkörner der Samen sind, soweit geprüft, doppelbrechend. Das Gleiche gilt wohl auch von den Krystalloïden anderer Pflanzentheile, wie bereits bezüglich der Krystalloïde der Kartoffel und von Lathraea bemerkt wurde. Die Krystalloïde von *Bornetia secundiflora* fand COHN[1] deutlich, KLEIN die der beiden Griffithsia-Arten nur sehr schwach doppelbrechend, während KRAUS in denen von *Polypodium ireoïdes* nur einige Male eine ganz schwache Doppelbrechung wahrnahm. Die Mucorin-Krystalloïde der Mucorineen hält VAN THIEGHEM für einfachbrechend. Vielleicht erklärt die Schwierigkeit der Beobachtung an diesen unbedeutenden Objecten in solchen Fällen ihr Misslingen. Die Krystalloïde von *Lathraea squamaria* verlieren durch Berührung mit Alkohol oder durch Kochen mit Wasser, ohne dabei eine Gestaltsveränderung zu erleiden, ihre doppelbrechenden Eigenschaften.

DIE CHEMISCHEN REACTIONEN DER KRYSTALLOÏDE.

§ 57.

1. Verhalten der Krystalloïde gegen Wasser. In Wasser quellen, wie früher bemerkt, die Krystalloïde etwas auf. Ueber das weitere Verhalten derselben gegen Wasser liegen theilweise widersprechende Angaben vor. Die Krystalloïde von Bertholletia und Pistia sah HARTIG[2] eben so rasch in Wasser sich lösen, als die nicht krystallinischen Proteïnkörner. Diese Angabe ist entschieden irrthümlich. Die Krystalloïde der Paranuss sind unlöslich, wenn man unter Unlöslichkeit die Unveränderlichkeit in einer beschränkten Wassermenge während einer beschränkten Zeit versteht. Lässt man aber, wie MASCHKE gethan, grosse Mengen Wasser längere Zeit einwirken, indem man die zwischen Deck- und Objectglas befindlichen Krystalloïde mittels eines mit beiden Enden in

[1] COHN, SCHULTZE's *Archiv f. mikroskop. Anat.* 3. Bd. S. 24. Die Krystalloïde stammten aus frischen Pflanzen, solche aus älteren in Weingeist conservirten Pflanzen stammende sind nach CRAMER einfachbrechend.

[2] HARTIG, *Pflanzenkeim* S. 115.

Wasser tauchenden Baumwollenfadens mit diesem viele Tage lang in Berührung lässt, so sind sie allerdings schliesslich verschwunden, wobei es freilich fraglich bleibt, ob sie sich unverändert oder erst nach erfolgter chemischer Umwandlung (vielleicht durch die bei längerer Berührung mit Wasser erfolgende Fäulniss) aufgelöst haben. Erwägt man die letzterwähnte Möglichkeit, ferner den Umstand, dass die Krystalloïde durch längeres Aufbewahren im trockenen Zustand wahrscheinlich coaguliren und somit den letzten Rest von Löslichkeit verlieren, so erklären sich die mancherlei Differenzen zwischen den Angaben verschiedener Forscher. Je nachdem frische oder ältere Präparate dem Versuch unterworfen werden, je nachdem die Wasserwirkung längere oder kürzere Zeit dauert, können, entweder in Folge einer wirklichen (im günstigsten Falle aber immer nur sehr geringen Löslichkeit), oder in Folge einer chemischen Umwandlung, Unterschiede in dem Verhalten der Krystalloïde gegen Wasser sich bemerkbar machen.

Auch die Krystalloïde anderer Samen sind, so weit bis jetzt untersucht, in Wasser unlöslich, und das Gleiche gilt auch für die in anderen Pflanzentheilen gefundenen, mit Ausnahme derer des Zellkerns von *Lathraea squamaria*. Letztere lösen sich nach RADLKOFER sehr leicht in Wasser auf. Allerdings hat der Genannte diese Krystalloïde nicht isoliren, sondern immer nur umgeben von dem stark sauren Zellsaft der Prüfung unterwerfen können, und es bleibt daher die Möglichkeit, die lösende Wirkung mehr auf Rechnung des mit dem Wasser in den Zellkern eindringenden sauren Zellsafts, als auf die des Wassers allein zu setzen.

Nach einer weiteren Angabe von HARTIG besteht die Wirkung des Wassers auf grössere, leicht lösliche Krystalloïde in den ersten Momenten in einem Zerfallen derselben in eine Mehrzahl kleinerer, ähnlich gebildeter, ganz so, wie manche rhomboedrische Kalkspathe sich leicht in Spaltungsstücke ähnlicher Form trennen. Auch RADLKOFER hat Aehnliches gesehen. Nach ihm ruft Wasser sehr bald in den Krystalloïden der Paranuss eine Streifung und Zerklüftung hervor, welche die einzelnen Theile bald gänzlich ausser Verbindung treten lässt. Dieses Zerfallen ist indess weder von NAEGELI noch von PFEFFER gesehen worden. Die schönsten und grössten Krystalloïde der Paranuss, welche ich am deutlichsten beobachten konnte, blieben auch nach tagelangem Aufbewahren unter Wasser in einem Probirglas, trotz öfterem Umschütteln, ohne Spur von Streifung oder Zerklüftung.

Bezüglich des Verhaltens zu Wasser bei höherer Temperatur ist zu berücksichtigen, dass dadurch die Krystalloïde, wie die meisten Proteïnsubstanzen, wenigstens von einem gewissen Punkt der Temperaturscala an, in schwer- oder unlösliche Modificationen übergeführt werden. Der Fall kann also eintreten und tritt auch wirklich ein, dass Krystalloïde, die in Wasser von gewöhnlicher Temperatur schwer- oder unlöslich sind, sich in solchem von etwas höherer Temperatur leichter lösen, dagegen in Wasser, das nahe zur Siedehitze gebracht ist, wieder unlöslich oder schwerlöslich werden. So gehen die in Wasser von gewöhnlicher Temperatur unlöslichen Krystalloïde der Paranuss leicht in Lösung, wenn man sie mit dem

10—12fachen Gewicht Wasser bei 40—50° einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, während sie, mit einer bedeutenden Wassermenge rasch zum Sieden erhitzt, wenigstens zum Theil der Auflösung widerstehen und nachher mit unveränderter Gestalt wiedergefunden werden. Die Krystalloïde von Lathraea und der Kartoffel lassen sich ebenfalls mit siedendem Wasser behandeln, ohne ihre Gestalt wesentlich zu ändern. Schnitte aus der Samenknospe der ersteren, welche auf dem Objectträger gekocht werden, oder Schnitte, die man gekochten Samenknospen entnimmt, zeigen die Krystalloïde in vielen Fällen ihrer Form nach erhalten, nur theilweise etwas verkleinert, und zuweilen die Ecken und Kanten etwas verbogen. In gleicher Weise zeigen die gekochten Krystalloïde der Kartoffel die äusseren Würfelflächen vollkommen unverändert, auch Durchsichtigkeit, Lichtbrechungsvermögen ist nicht merklich geändert, dagegen nimmt man an vielen Exemplaren ein eigenthümliches Schichtungsverhältniss wahr. Es sieht aus, als hätten die äusseren Lamellenschichten sich ein wenig ausgedehnt und dadurch von dem inneren Würfelkern etwas entfernt, so dass sich zwischen beiden Flüssigkeit befindet, oder als hätten im Innern des Krystalloïds sich einzelne Lamellen gelöst, und dadurch eine Scheidung zwischen den äusseren Schichten und dem Kern sich gebildet. Sehr oft findet man wohl, ähnlich wie bei den Amylumkörnern, unter einander abwechselnd zwei, drei und mehr solche dichtere und dünnere Lamellen. Viele Krystalloïde sind sogar im Innern ganz hohl, indem eine Kernform in Gestalt eines grösseren oder kleineren Würfels beim Kochen aufgelöst wurde; zum Theil zeigen sie aber nur eine ganz kleine Höhlung.

2. Verhalten zu Alkohol und Aether. In Alkohol und Aether sind die Krystalloïde unlöslich. Sie erleiden indess wohl sämmtlich durch längere Berührung, namentlich mit dem ersteren, eine Veränderung ihrer molecularen Structur, ohne äussere Formveränderung, wodurch sie gegen chemische Einflüsse viel resistenter werden. Sie verwandeln sich in die coagulirte Modification der Proteïnkörper. Diese Umwandlung geht indess bei einzelnen äusserst langsam von statten, so fand z. B. Pfeffer die Krystalloïde von Ricinus erst nach mehrwöchentlichem Liegen in Alkohol coagulirt. Bei anderen Samenkrystalloïden mag indess das Gleiche in etwas kürzerer Zeit vor sich gehen. Sehr rasch sollen nach Radlkofer die Krystalloïde von Lathraea durch Alkohol in die unlösliche Modification übergehen, indess nicht immer ohne Formveränderung. Die meisten werden durch Wasserentziehung allerdings nur etwas kleiner, glänzender, und ihre Ränder treten schärfer hervor, doch ist dies nicht immer der Fall. Oft werden die Krystalloïde unter Verkleinerung abgerundet und erscheinen nun klumpig zusammengeballt, oder sie werden gummiartig und fliessen selbst häufig an der Seite des Zellkerns zu einer homogenen hyalinen, oder auch körnig-trüben und sehr feinvacuoligen Masse zusammen. Diese, ihrer ursprünglichen Form beraubte Masse verhält sich übrigens chemischen Einflüssen gegenüber ebenso, wie die in ihrer Form erhaltenen Krystalloïde. In gleicher Weise, wie Alkohol, scheint sich auch Aether zu verhalten. Auch an den gekochten Krystalloïden der Kartoffel lässt sich durch Aether hier und da eine ähnliche Veränderung wahrnehmen. Der grösste Theil wird nicht verändert, einzelne runden sich

jedoch zu Kügelchen ab, und wenn sie hohl waren, schlägt sich in ihrem Innern körnige Substanz nieder. — Die Krystalloïde von Pilobolus und die der früher erwähnten Algen scheinen nach KLEIN und CRAMER ebenfalls in Berührung mit Alkohol rasch zu coaguliren.

3. Verhalten zu Glycerin. Reines Glycerin, sowohl in beträchtlicher Verdünnung als im concentrirten Zustand, verändert die Krystalloïde der Paranuss nicht. Es durchdringt sie bloss und bringt eine Volumenzunahme hervor, die jedoch geringer ist, als die durch Wasser. Die Krystalloïde von *Sparganium ramosum* lösen sich nach RADLKOFER in Glycerin ebenfalls nicht auf, sondern quellen nur, jedoch ziemlich bedeutend, so dass der Durchmesser ungefähr um die Hälfte des früheren Masses zugenommen hat. Dabei werden die Krystalloïde sehr hyalin und haben ihre doppelbrechenden Eigenschaften verloren. Auswaschen mit Wasser stellt das frühere Volumen, aber nicht das ursprüngliche optische Verhalten wieder her. Beim Kochen mit Glycerin erfolgt jedoch Lösung. Dagegen lösen sich die Krystalloïde mancher anderer Samen, z. B. von Ricinus, ohne Weiteres in chemisch reinem Glycerin auf, und ebenso wirkt dasselbe nach COHN auf die frischen (nicht gekochten) Krystalloïde der Kartoffel. Dieselben werden zunächst durchsichtig, man erkennt einzelne Krystalllamellen, die oft verschiedene Brechbarkeit zeigen, die äussersten Lamellen quellen etwas auf und lösen sich allmählich, und indem der Auflösungsprocess nach Innen fortschreitet, verschwindet allmählich das ganze Krystalloïd. Manche Krystalloïde zeigen parallele Schichtung, bevor sie sich lösen, andere scheinen dem Reagens lange oder ganz zu widerstehen. Die gekochten Krystalloïde sind in Glycerin unlöslich, werden aber durchsichtiger. Ganz gleich ist nach RADLKOFER das Verhalten der frischen und coagulirten Krystalloïde von Lathraea gegen Glycerin. Letztere werden durch dasselbe ebenfalls durchsichtiger.

4. Verhalten zu Jod und Farbstoffen. Jod in wässriger oder alkoholischer Lösung dringt in die Krystalloïde ein und färbt gelb bis braun. Die durch Jod gefärbten Krystalloïde der Paranuss sind dadurch nach NAEGELI gegen Lösungsmittel viel beständiger geworden. Selbstverständlich nehmen auch coagulirte Proteïnkrystalloïde Jod auf und färben sich in derselben Weise. Farbstoffe, z. B. Cochenillelösung, werden ebenfalls ohne Ausnahme gespeichert.

5. Verhalten zu Säuren. Die Wirkung der Säuren auf die Krystalloïde ist verschieden je nach der Natur derselben, so dass sich solche verschiedener Abstammung verschieden verhalten, ferner richtet sie sich nach den Concentrationsverhältnissen und anderen Einflüssen, die neben der Säure gleichzeitig einwirken. Am genauesten erforscht ist unter den Krystalloïden der Samen das Verhalten derjenigen von Bertholletia durch NAEGELI. Dieselben werden von sehr schwachen Säuren nicht verändert. Sogar in sehr concentrirter Essigsäure bleiben sehr viele derselben selbst nach längerer Zeit vollkommen unangefochten. Stärkere Säuren, oder schwächere Säuren bei gleichzeitiger Einwirkung von Glycerin, bringen dagegen verschiedene Veränderungen hervor. Die leichtesten bestehen in einem Aufquellen, ohne dass die innere Structur wesentlich modificirt wird; andere bewirken zugleich mechanische Trennungen oder verändern die

feste und spröde Krystalloïdsubstanz in eine weiche und dehnbare. Die stärkeren Veränderungen bestehen in theilweiser oder gänzlicher Lösung oder in Zertrümmerung des Krystalloïds.

Bei der leichtesten Einwirkung der angreifenden Mittel quellen die Krystalloïde bloss auf; sie vermehren ihr Volumen mehr oder weniger, während die Krystallform erhalten bleibt. Am schönsten sieht man das bei gleichzeitiger Anwendnng von verdünnter Essigsäure und Glycerin. Das Aufquellen geht häufig und wenigstens anfänglich sehr regelmässig vor sich. Die Substanz wird von der Oberfläche aus heller. Die innere, unveränderte Masse ist, wie ihr Randschatten zeigt, etwas dichter; sie wird allmählich kleiner und verschwindet zuletzt ganz. Anfänglich hat dieselbe die Gestalt des ganzen Krystalloïds und behält sie oft ziemlich lange, so dass ein kleines Krystalloïd in dem grossen zu liegen scheint. Später rundet sie sich jedoch meistens ab. Das Aufquellen der Masse ist in diesen Fällen äusserst gering. Die Krystalloïde scheinen nach demselben nicht grösser geworden zu sein, so dass sie von den unveränderten fast nicht unterschieden werden können.

Bei längerer Einwirkung des schwach säurehaltigen Glycerins findet eine mehr oder weniger vollständige Lösung der Substanz des Krystalloïds statt. Das Hüllhäutchen (vgl. S. 289) bleibt hierbei mit oft noch ganz scharf erhaltenen Ecken und Kanten zurück und umschliesst eine nach ihrem Lichtbrechungsvermögen vom Wasser nicht verschiedene Masse, welche indess nach Naegeli trotzdem nicht aus Flüssigkeit besteht, sondern eine in dem angewandten Mittel unlösliche, allerdings äusserst weiche Substanz sein muss. Es geht dies sowohl aus der sorgfältig erhaltenen Krystallform, als aus dem Verhalten zu Jod, welches gelb färbt, als auch endlich daraus hervor, dass etwaige, innerhalb des Hüllhäutchens zurückgebliebene Trümmer des Krystalloïds und Körnchen in ihrer gegenseitigen Lage verharren und nicht in Bewegung gerathen, was der Fall sein müsste, wenn sie nicht in eine ungelöste Substanz eingebettet wären. Auf den Schluss, den Naegeli hieraus zieht, dass in den Krystalloïden der Paranuss zwei gegen Lösungsmittel sich verschieden verhaltende Stoffe gemengt seien, wird weiter unten noch zurückzukommen sein.

Ebenfalls eine theilweise Auflösung, aber in anderer Weise, findet statt bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure. Es treten dann in der Substanz zunächst Hohlräume oder Vacuolen auf, bald grössere, bald kleinere, bald nur einer oder einzelne wenige, bald zahlreiche. Dabei ändert das Krystalloïd Form und Grösse nur wenig. Wenn die Vacuolen in grosser Menge vorhanden sind, so erscheint die Substanz in Folge davon dunkel. Zuletzt zeigt das Krystalloïd meistens eine einzige grosse Höhlung, begrenzt von dem Hüllhäutchen, das noch ziemlich seine polyedrische Gestalt erhalten hat.

Wenn die Mineralsäuren stärker einwirken, so treten zwar auch Vacuolen im Inneren auf, zugleich findet aber in der Substanz eine Desorganisation statt. Das Krystalloïd quillt nur wenig auf, rundet sich ab und besteht aus einer weichen, wie es scheint, dehnbaren Substanz.

Eine andere, häufig zu beobachtende Wirkung von verdünnten Säuren

und Glycerin oder von stärkeren Säuren allein, zeigt sich in dem Auftreten von Rissen in der Substanz des Krystalloïds. Zuerst erscheinen zarte Streifen auf den Krystalloïden, die meist unter einander ziemlich parallel und zur Achse der rhomboederähnlichen Formen quergerichtet sind. Bald darauf erkennt man sie als deutliche Spalten, die das Krystalloïd theilweise oder auch ganz durchbrechen. Dasselbe zerfällt dann in Stücke, welche, besonders wenn eine Bewegung in der Flüssigkeit mitwirkt, sich von einander trennen und vertheilen. Zuweilen bildet sich zuerst nur eine Spalte, welche sich verzweigt. Durch weitere Verzweigungen und netzförmige Anastomosen wird nach und nach die ganze Substanz zerklüftet und zerfällt in Trümmer. Es kann auch sogleich, ohne vorausgehende Rissebildung, ein Zerbröckeln in kleine Körnchen an einer Seite beginnen und allmählich das Krystalloïd ergreifen.

Das Verhalten der Krystalloïde von Ricinus und Pinus Pinea stimmt nach Pfeffer im Wesentlichen mit dem von Bertholletia überein. Nach v. Holle und Radlkofer lösen sich indess die ersteren auch in Essigsäure sowohl im frischen Zustand als nach dem Kochen mit Alkohol, werden dagegen in diesem Reagens unlöslich nach der Behandlung mit kochendem Wasser. Auch die frischen Krystalloïde von *Sparganium ramosum* lösen sich in Essigsäure, in verdünnter nach vorausgegangenem Aufquellen, in concentrirter rasch, ohne zu quellen. Die gekochten Krystalloïde sind in Essigsäure unlöslich. Concentrirte und verdünnte Schwefelsäure, sowie concentrirte Salzsäure verflüssigt die frischen Krystalloïde von Sparganium rasch zu Tropfen, welche sich allmählich mit der umgebenden Flüssigkeit mischen, die gekochten quellen in concentrirter Salzsäure auf und lösen sich beim Erhitzen, ohne dass eine blaue oder violete Färbung wahrgenommen werden kann.

Die Krystalloïde der Kartoffel lösen sich nach Cohn in allen Säuren. Auch Essigsäure löst dieselben und zwar in der Weise, dass sie von innen nach aussen angegriffen werden. Die Krystalloïde werden zuerst im Inneren hohl, und zwar tritt bei regelmässiger Einwirkung nicht zu concentrirter Essigsäure diese centrale Höhle in Gestalt eines kleinen Hohlwürfels auf. Allmählich wird die Höhle grösser, ohne die Würfelgestalt zu verlieren, bis von dem ganzen Krystalloïd nur das Hüllhäutchen übrig bleibt, welches sich jedoch schliesslich auch löst. Ist die Essigsäure concentrirter, so quillt das Krystalloïd zunächst rasch auf und löst sich dann, wobei das Hüllhäutchen ebenfalls zunächst erhalten bleibt. Einzelne Krystalloïde widerstehen indess, wenigstens der verdünnten Essigsäure, länger, und zwar namentlich die äusseren Schichten.

Die Mineralsäuren zeigen gegen die Krystalloïde der Kartoffel auffallende Verschiedenheiten, die zum Theil sich aus dem verschiedenen Concentrationsgrad der Säuren erklären werden. Tritt eine Säure (Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure) zu einem frei in Wasser liegenden Krystalloïd, so löst sich dasselbe sofort, indem es an einem Ende plötzlich aufquillt, der Inhalt ausfliesst, das zerrissene Hüllhäutchen sich zurückbiegt, und dann ebenfalls auflöst. Dasselbe geschieht in der Regel, wenn die Krystalloïde sich noch im Innern der oberflächlichsten Zellen des Schnitts befinden, und also das Reagens in voller Concentration wirken

kann. Andere Krystalloïde, namentlich die in tieferen Zellschichten befindlichen, verwandeln sich durch die Säure in stark Licht brechende, dichte Tropfen von schleimiger Consistenz, die meist kuglig sind, oft auch noch die ursprüngliche Würfelform bis auf die abgerundeten Kanten erkennen lassen. Es scheint hierbei eine Coagulation der Krystalloïdsubstanz eingetreten zu sein, denn ein solcher Tropfen zeigt eine starke Resistenz gegen Lösungsmittel, ohne doch absolut unlöslich zu sein. Die begleitenden Erscheinungen sind verschieden je nach der Natur der angewandten Säure. Mit Salpetersäure werden die aus den Krystalloïden hervorgegangenen Tropfen citronengelb, und diese Farbe nimmt mit der Zeit an Intensität zu, sie werden aber, selbst wenn man die Salpetersäure erwärmt und auf dem Schnitt eintrocknen lässt oder mit ihm kocht, nicht zerstört. Salzsäure färbt die Tropfen prächtig purpurroth, wenn man den Schnitt längere Zeit mit derselben etwa auf 40° erwärmt. Alle diese Beobachtungen beziehen sich auf die frischen Krystalloïde, die gekochten lösen sich nicht mehr in Essigsäure und färben sich meist ohne Formveränderung mit Salpetersäure gelb, mit Salzsäure violet; Schwefelsäure löst dieselben erst, wenn sie so concentrirt ist, dass sie die Zellwände zerstört.

Die Krystalloïde von Lathraea sind gleichfalls in Essigsäure und in Phosphorsäure löslich, und verwandeln sich in mässig verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure unter Zerstörung der Form in kleister- oder gummiartige Massen, die häufig Vacuolen zeigen und sich im ersten Fall braun mit einem Stich ins Violete, im zweiten rauchgelb und im dritten bald reiner, bald schmutziger gelb färben. Coagulirte Krystalloïde verhalten sich ähnlich. In concentrirter Salzsäure quellen dieselben etwas auf und werden schmutzig gelb oder röthlichbraun. Beim Erwärmen schmelzen sie in eine gummi- oder ölartige Masse zusammen, erhalten erst eine schmutzig violete und nach mehrmaligem Aufkochen eine schön bläulich violete Farbe und verschwinden endlich ganz. Die erwähnte Färbung zu beobachten, gelingt nicht ganz leicht, sie scheint nur bei einem gewissen Grad der Einwirkung hervorzutreten, und dieser Moment unmittelbar von der Lösung der Krystalloïde gefolgt zu sein. In Salpetersäure endlich quellen coagulirte Krystalloïde mässig auf und werden blass citronengelb, ohne sich weiter zu verändern, sie gehen beim Auswaschen auf ihr früheres Volumen zurück und erscheinen dann heller gelb. Beim Erwärmen zeigen sich Vacuolen und schliesslich tritt vollkommene Lösung ein.

Die Krystalloïde von Bornetia (im coagulirten Zustand untersucht, vgl. S. 298) färben sich nach Cramer mit Salpetersäure allein nicht gelb, ebensowenig hat gelindes Erwärmen mit Salzsäure eine Färbung zur Folge. In allen Säuren, mögen sie verdünnte oder concentrirte sein, sind sie unlöslich. Die letzteren bewirken eine Contraction, die bei Schwefelsäure 17 p. C., bei Salzsäure 25 p. C., bei Salpetersäure 22 p. C. des ursprünglichen Volumens beträgt. Auch die von Klein untersuchten Krystalloïde der Algen färben sich erst nach 12stündiger Einwirkung von concentrirter Salpetersäure nur blassgelb. Ebenso verhalten sich die Krystalloïde von Pilobolus. Schwefelsäure färbt die letz-

teren schon allein blass rosenroth, gleichgültig, ob sie sich im Innern des Fruchtträgers oder ausserhalb desselben befinden.

Die Krystalloïde von *Polypodium ireoïdes* sind in allen Säuren löslich. In ziemlich concentrirter Phosphorsäure quellen dieselben zunächst auf, wobei der Körper Spindelform annimmt und sich schliesslich zu einer Kugel abrundet, die in ihrem Lichtbrechungsvermögen von den Krystalloïden zuerst nicht verschieden ist. Nach einiger Zeit verblasst sie indess mehr und mehr unter Zurücklassung eines Hüllhäutchens, das am Ende aber ebenfalls verschwindet. Die Erscheinungen bei Einwirkung von Salzsäure sind ähnlich. Man sieht aber in der kuglig gewordenen Masse für gewöhnlich Vacuolen ähnliche Räume auftreten, deren Inhalt körnig wird. Die Lösung erfolgt dann von innen nach aussen. In concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure lösen sich die Krystalloïde von Polypodium sogleich.

Lässt man auf die Krystalloïde successive Salpetersäure und Kali einwirken, so färben sie sich, soweit die Beobachtungen reichen, ohne Ausnahme blassgelb bis goldgelb, auch diejenigen, welche wie die Krystalloïde von Bornetia mit Salpetersäure allein eine Färbung nicht erkennen lassen. Bei Einwirkung von Zuckerlösung und Schwefelsäure beobachtet man an den meisten Krystalloïden eine röthliche Färbung, ausgenommen sind hiervon die Krystalloïde von Bornetia, welche nach Cramer sich nicht färben. Wie schon erwähnt, färben sich die Krystalloïde von Pilobolus mit Schwefelsäure allein bereits rosenroth, wahrscheinlich, weil ihnen eine genügende Menge Zucker aus dem Zellinhalt anhaftet, um die Reaction auch ohne besondere Zuthat hervorzurufen. In ganz ähnlicher Weise sah auch Cohn die Krystalloïde der Kartoffel, oder wenigstens deren Lösung, durch Schwefelsäure allein pfirsichblüthroth gefärbt, weil aus der vorhandenen Stärke gleichzeitig Zucker entstehen musste.

6. Verhalten zu Alkalien. In dem Verhalten zu Alkalien zeigen die Krystalloïde, je nach Abstammung oder nach den Concentrationsverhältnissen des einwirkenden Mittels, Verschiedenheiten. Die Krystalloïde aller Samen lösen sich in frischem Zustand leicht in verdünntem wässrigen Kali, und zwar schreitet die Auflösung von aussen nach innen fort; nur dann, wenn man Wasser verwendet, dem man nur eine Spur von Kali zugesetzt hat, gelingt es auch umgekehrt, eine Auflösung von innen heraus zu erzielen. Bei vorsichtigem Verfahren bleibt hierbei das Hüllhäutchen des Krystalloïds mit annähernd erhaltener Form zurück. Am besten kann man das durch Anwendung von Glycerin erreichen, dem man nur ein Minimum von Kali zugesetzt hat. Die durch Kochen coagulirten Krystalloïde lösen sich nicht mehr in verdünntem Kali, in dem sie nur ansehnlich aufquellen, bei dem Auswaschen des Kalis oder bei dessen Neutralisation aber auf ihr früheres Volumen zurückkehren.

Die Krystalloïde der Kartoffel färben sich durch Kali in concentrirtem Zustand schön gelb und verwandeln sich unter schwachem Aufquellen in kuglige, dichte Tropfen, ohne dass diese, selbst nach tagelanger Einwirkung, sich lösten. Fügt man aber dann Wasser hinzu und verdünnt dadurch die Kalilösung hinlänglich, so lösen sich die Krystalloïde

augenblicklich. Sie sind daher in verdünntem Kali löslich, nicht aber in concentrirtem. Hiervon überzeugt man sich auch, wenn man direct verdünnte Kalilauge den Krystalloïden zusetzt, sie verschwinden darin fast augenblicklich, indem sie zergehen. Auch Kalkwasser und Ammoniak löst die Krystalloïde, und zwar regelmässig von aussen nach innen fortschreitend, ohne dass dieselben aufquellen oder sonst ihre Natur verändern. Zuerst werden die Würfelkanten aufgelöst, so dass es aussieht, als ob der Würfel durch die Flächen eines Rhombendodekaeders abgestumpft würde, das Krystalloïd wird kleiner und kleiner und verschwindet endlich ganz. Die gekochten Krystalloïde der Kartoffel sind in concentrirtem Kali ebenfalls unlöslich, selbst Kochen oder Eintrocknen zerstört sie nicht, sondern macht sie nur unter Beibehaltung ihrer Form aufquellen. Dagegen lösen sich dieselben gleich den ungekochten nach der Verdünnung mit Wasser.

Ganz in derselben Weise verhalten sich nach RADLKOFER die Krystalloïde von Lathraea gegen Alkalien. Auch sie werden durch verdünntes Kali sofort gelöst, durch concentrirtes ohne Lösung in klumpige, gummiartige Massen verwandelt, die sich bei Wasserzutritt ebenfalls lösen. Sie sind also ebenfalls in concentrirter Kalilauge unlöslich, in verdünnter löslich. Mit Ammoniak behandelt verschwinden die Krystalloïde sofort. Die durch Alkohol coagulirten Krystalloïde quellen in Ammoniak und namentlich in verdünntem Kali sehr bedeutend auf, in letzterem der Schätzung nach oft über das Doppelte ihres früheren Durchmessers. Durch Auswaschen gehen sie wieder auf ihr früheres Volumen zurück. In concentrirter Kalilauge verändern sie sich kaum, nur scheinen sie bisweilen etwas abgerundet zu werden. In ganz ähnlicher Weise, nur mit geringen Modificationen, verhalten sich auch die durch Siedehitze coagulirten Krystalloïde. Sie quellen in Ammoniak und verdünntem Kali mehr oder weniger auf, stets aber in viel geringerem Masse, als dies durch Alkohol coagulirte Krystalloïde in denselben Medien thun. Das Mass der Ausdehnung scheint zugleich verschieden zu sein, je nach der verschieden langen Einwirkung der Siedehitze. Durch Auswaschen mit Wasser oder Neutralisation mit Essigsäure verkleinern sich die Krystalloïde auf ihr voriges Volumen und zwar rascher und vollständiger, als dies die durch Alkohol coagulirten unter denselben Verhältnissen thun würden.

Die Krystalloïde von Bornetia, das sog. oktaedrische Rhodospermin CRAMER's, quellen in Kali sehr stark, in Ammoniak schwächer auf. Die Messungen ergaben die Vergrösserung eines Krystalloïds durch Kali um 75 p. C., eines anderen um 82 p. C., durch Ammoniak um 25 p. C. Durch Neutralisation mit Säure findet Contraction statt. Auch die Krystalloïde der anderen Algen quellen nach KLEIN in verdünntem Kali oft bis zum Verschwinden auf, und einige werden dabei nach längerer Einwirkung von Kali bestimmter Concentration auch wirklich gelöst. Bringt man jedoch zu den durch Kali aufgequollenen Krystalloïden sogleich Wasser, so werden sie wieder deutlicher, noch mehr bei Zusatz alkoholischer Jodlösung, wobei sie sogleich zusammenschrumpfen und sich gelb färben.

Die Pilobolus-Krystalloïde quellen sehr stark in Kalilauge geringer,

und lösen sich in Kalilauge stärkerer Concentration auf. Es scheint indess, dass selbst kurze Einwirkung verdünnter Kalilauge wenigstens eine theilweise Lösung bewirkt, denn wenn man die in der letzteren aufgequollenen Krystalloïde durch alkoholische Jodlösung contrahirt und färbt, so erscheinen sie matter als ursprünglich. Die durch Alkohol coagulirten Krystalloïde werden von Kalilauge nicht gelöst, sondern quellen nur auf. Die Polypodium-Krystalloïde endlich lösen sich in concentrirter Kalilauge und in Ammoniak.

7. Verhalten zu Metallsalzen. Das MILLON'sche Reagens färbt die Krystalloïde, soweit sie überhaupt darauf geprüft sind, namentlich die der Paranuss, der Kartoffel, von Lathraea und das oktaedrische Rhodospermin von Bornetia. Metallsalze verändern häufig die Löslichkeitsverhältnisse, so wirken z. B. Sublimatlösung oder salpetersaures Silber auf die Krystalloïde von Lathraea wie die Siedehitze. Dieselben werden dadurch, nach geringer oder bedeutender Aenderung der Form und Färbung, in einen unlöslichen Zustand übergeführt, in welchem sie ihre doppelbrechenden Eigenschaften verloren haben.

Die eben beschriebenen Reactionen der Krystalloïde sind ebenso viel Beweise dafür, dass diese merkwürdigen Gebilde aus Proteïnstoffen bestehen. Da ferner das Vorkommen derselben ein so allgemeines ist, so kann es sich auch nicht um die Frage handeln, welche Proteïnstoffe in dieser Form aufzutreten im Stande seien. Es scheinen eben alle unter günstigen Umständen diese Fähigkeit zu besitzen. Wohl aber lässt sich fragen, ob man es in den Krystalloïden einfach mit reinen Proteïnstoffen oder etwa mit chemischen Verbindungen derselben, sei es untereinander oder mit anderen Körpern, zu thun habe. Auf Grund des S. 309 geschilderten Verhaltens der Krystalloïde gegen schwach essigsäurehaltiges Glycerin glaubt nun NAEGELI annehmen zu können, dass wenigstens in den Krystalloïden der Paranuss, ähnlich wie in den Stärkekörnern, zwei verschiedene Stoffe mit einander gemengt seien, von welchen der eine durch seine Unlöslichkeit in dem angewandten Reagens von dem anderen darin löslichen sich unterscheide. Dieser Auffassung schliesst sich auch KLEIN bezüglich der Pilobolus-Krystalloïde an, mit Bezug auf deren Verhalten zu Kali (vgl. oben). Absolut zwingende Gründe liegen indess zu dieser Erklärung der Erscheinung nicht vor, da es wohl auch denkbar ist, dass das, was NAEGELI für einen unlöslichen Rückstand angesehen hat, nichts weiter gewesen sei, als der noch nicht gelöste, aber noch in Lösung begriffene Rückstand der Gesammtmasse des Krystalloïds. Die folgende hier einschlagende Beobachtung rührt von PFEFFER her. Werden mit Alkohol extrahirte Schnitte aus dem Endosperm von Ricinus in Glycerin getragen, so findet man nach längerer Zeit, bei sehr concentrirtem Glycerin sogar erst nach Tagen, manche Krystalloïde bis auf das Hüllhäutchen gelöst, das bei dieser langsamen Auflösung gewöhnlich frei in dem das ganze Proteïnkorn umhüllenden Häutchen liegt. An solchen Krystalloïden ist auch nach Zusatz von Jodglycerin oder nach Auswaschen mit Wasser und Färben mit Jod durchaus nichts von einer innerhalb der Hüllhaut liegenden Masse nachzuweisen. Bei anderen Krystalloïden bemerkt man aber, unmittelbar oder nach Färbung mit

Jod, dass ein kleines, übrigens bestimmt ungleich grosses Quantum eines Stoffes zurückgeblieben ist, welcher das ganze Häutchen als sehr weiche, etwas körnige Masse erfüllt und mit Jod eine gelbe Färbung annimmt. Hier hat man also in einzelnen Fällen dieselbe Erscheinung, wie sie NAEGELI an den Krystalloïden der Paranuss beobachtet hat. Da aber Uebergänge von vollkommener Lösung bis zum Auftreten eines mehr oder weniger bedeutenden Rückstandes vorhanden sind, so muss man in diesem Fall den letzteren nur als einen noch nicht gelösten, aber durchaus nicht als einen überhaupt unlöslichen ansehen.

Auch bezüglich der Kartoffel-Krystalloïde hat COHN eine ähnliche Betrachtung angestellt. Da diese nach dem Kochen mit Wasser eine würfelförmige Höhlung zeigen, so könnte man dieselben ebenfalls als aus zwei Substanzen zusammengesetzt ansehen, von denen die eine, im Kern befindliche, im heissen Wasser löslich, die andere äussere dagegen darin unlöslich oder dadurch coagulirbar sei. COHN hält jedoch diese Auffassung nicht für wahrscheinlich, da die Grösse des gelösten Kerns so variabel ist, derselbe wohl auch ganz fehlt, und alle Theile des Krystalloïds sich stärkeren Reagentien gegenüber schliesslich gleich verhalten. Man kann sich das Hohlwerden der Krystalloïde am einfachsten durch die verschiedenen Temperatureinflüsse erklären, denen die äusseren und inneren Schichten beim Erwärmen ausgesetzt werden. Die letzteren sind hierbei zunächst einer etwas geringeren Temperatur ausgesetzt, als die äusseren mit dem heissen Wasser in nächster Berührung befindlichen, und werden daher noch in Lösung begriffen sein, während jene bereits coaguliren.

Behufs makrochemischer Untersuchung habe ich die Krystalloïde der Paranuss in grösseren Massen isolirt. Man verfährt dabei nach MASCHKE in folgender Weise: Man übergiesst 1 Thl. Proteïnkörner mit 10—12 Thln. Wasser und erhitzt das Ganze bei 40—50° einige Zeit im Wasserbade, hierbei lösen sich die Proteïnkörner sammt den Krystalloïden. Die Lösung wird nun auf dem Warmfiltertrichter von dem Rückstand abfiltrirt und von Neuem bei 40—50° im Wasserbade zum allmählichen Verdunsten (ohne jedoch in der Lösung zu rühren) erhitzt, nach einigen Stunden schon beginnt die Ausscheidung der Krystalloïde in weisser zusammenhängender Masse. Es ist nicht rathsam, das Abdampfen zu weit zu treiben, da überdies später keine krystallinische Abscheidung mehr erfolgt. Man giesst nun die Mutterlauge ab, lässt gehörig abtropfen und wäscht mit kaltem destillirten Wasser aus. Ein schnelleres und, was die Ausbeute anlangt, besseres Resultat erhält man, wenn man einfach in die klar filtrirte Lösung der Proteïnkörner Kohlensäure einleitet. Die Lösung trübt sich sofort, und es scheidet sich allmählich ein sehr beträchtlicher Niederschlag ab, der chemisch mit dem durch Abdampfen erhaltenen durchaus identisch ist. Aus 20 Grm. Proteïnkörnern habe ich auf diese Weise 5 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Krystalloïde erhalten.

MASCHKE hat auf die geschilderte Weise Krystalloïde erhalten, d. h. durch ebene Flächen begrenzte Gestalten. Letzteres ist mir allerdings nicht gelungen, die Gestalten, die auf die eine oder die andere Art zur

Abscheidung gelangten, waren vielmehr Scheibchen (die übrigens MASCHKE auch abbildet), die höchstens hier und da noch Spuren verquollener Flächen an ihrer Peripherie zeigten. Die Scheibchen wenden unter dem Mikroskop selbstverständlich dem Beobachter meist ihre Basis zu, man findet aber in jedem Präparat auch solche, welche auf der schmalen Seite liegen, so dass über ihre Gestalt kein Zweifel sein kann. Die Scheibchen des Kohlensäureniederschlags sind den durch vorsichtiges Abdampfen gewonnenen ganz ähnlich, nur mit dem Unterschied, dass sie durchschnittlich viel kleiner sind, als diese, wie dies auch bei der schnelleren Art ihrer Abscheidung nicht anders zu erwarten ist. Es wurden folgende Grössen gemessen: I Durchmesser, II Dicke der durch Abdampfen erhaltenen Scheibchen, III Durchmesser der Scheibchen des Kohlensäureniederschlags.

I	II	III
12,9 Mikromillim.	8,0 Mikromillim.	2,58 Mikromillim.
25,8 „	11,6 „	4,87 „
18,0 „		6,45 „

Die Scheibchen zeigen im Polarisationsapparat geringe Spuren von Doppelbrechung. Man bemerkt häufig auf ihrer Oberfläche vom Mittelpunkt ausgehende Risse, eine sonstige Structur lässt sich aber an ihnen selbst bei 2000facher Vergrösserung nicht beobachten. Ihre Zusammensetzung geht aus den folgenden Analysen der bei 100—110° getrockneten Substanz hervor:

	I	II	III	IV	V	Mittel
C	51,07	50,75	50,98	50,77	51,14	51,00
H	7,30	7,33	7,20	—	7,16	7,25
N	18,00	18,00	18,05	18,20	—	18,06
O	21,48	21,79	21,49	—	—	21,51
P_2O_5	0,79	0,83	0,85	—	—	0,82
S	1,36	1,30	1,43	—	—	1,36
Asche	0,76					

Aus diesen Bestimmungen folgt erstlich, dass die Krystalloïde, wenn anders diese Scheibchen noch mit diesem Namen bezeichnet werden dürfen, aschefrei sind, oder dass sie ausser der Phosphorsäure keine anderen feuerbeständigen Bestandtheile enthalten. Der durch Schmelzen mit Natron und Salpeter und Fällen mittels Uranoxyd gefundene Phosphorsäuregehalt deckt sich vollständig mit dem sogenannten Aschegehalt, der durch Glühen der Substanz mit basisch phosphorsaurem Kalk nach der Methode RITTHAUSEN'S[1] ermittelt wurde. Durch diese Phosphorsäure, die bei dem Fehlen der Metalloxyde nur mit der organischen Substanz verbunden sein kann, durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Weingeist charakterisirt sich die Substanz der Krystalloïde der Paranuss als zu der Classe der Pflanzencaseïne gehörig.

[1] RITTHAUSEN, *Eiweisskörper* S. 238.

Am meisten kommt sie unter diesen dem Conglutin nahe, mit dem sie bezüglich des Stickstoff- und Kohlenstoffgehalts ziemliche Uebereinstimmung zeigt, während sie sich bezüglich des Schwefelgehaltes allerdings weit davon entfernt.

DIE FARBSTOFFKRYSTALLOÏDE.

§ 58.

Während die bisher betrachteten Krystalloïde nur aus Proteïnsubstanz bestehen, hat man es in den sogenannten Farbstoffkrystalloïden mit Gebilden zu thun, die nur zum kleinen Theil aus dieser, zum grössten Theil aus anderen nicht quellungsfähigen Substanzen mit etwas Farbstoff bestehen.

Die Farbstoffkrystalloïde wurden von NAEGELI zuerst in den Blumenblättern von Orchis und Viola aufgefunden. Sie bilden dort bald ovale oder unregelmässige Körner, bald auch ziemlich schöne Krystalldrusen. Sie werden schon von Wasser aufgelöst und lassen dabei eine weissliche, protoplasmaartige Masse von fast gleicher Grösse und Gestalt zurück.

Ganz ähnliche Gebilde, aber viel besser ausgebildet und viel beständiger, hat NAEGELI[1] später in den Früchten von *Solanum americanum* beobachtet und genauer untersucht. In den grossen Zellen des Fruchtfleisches finden sich Krystalle und Krystalldrusen von intensiv violeter Färbung, bald einzeln, bald zu mehreren beisammen. Die einzelnen Krystalloïde sind alle äusserst dünne Tafeln. Einzelne sind regelmässige Rhomben oder Rhomben mit abgestutzten Ecken. Eine grosse Zahl besteht aus sechsseitigen bis 75 Mikromillim. grossen Tafeln mit gleichen oder alternirend ungleichen, oder opponirt gleichen oder unregelmässig ungleichen Seiten. Wenige Tafeln sind vier- und fünfseitig.

Alle diese Gestalten lassen sich auf das rhombische System zurückführen. Die als Rhomben oder als Rhomben mit abgestutzten Ecken erscheinenden sind sehr verkürzte rhombische Prismen mit dem basischen Pinakoïd, oder wo die Ecken abgestumpft erscheinen, auch noch mit dem Brachypinakoïd. Die spitzen, beziehentlich stumpfen Winkel des basischen Pinakoïds oder die spitzen und stumpfen Flächenwinkel des rhombischen Prismas betragen nach NAEGELI meistens 60, beziehentlich 120°, sie können aber auch bis 67, beziehentlich 113°, oder bis 56, beziehentlich 124° variiren.

Die sechsseitigen Tafeln sind aus mehreren einfachen Tafeln zusammengesetzte Sechslingskrystalle, wie sie z. B. bei dem rhombisch krystallisirenden Aragonit öfter gefunden werden, nach der Gesetzmässigkeit, dass die Zwillingsebene eine Fläche des Protoprismas ist. Dass sie aus sechs einfachen Krystallen zusammengesetzt sind, zeigen namentlich diejenigen Formen deutlich, wo sechs radiale Trennungslinien, ebensoviele Einkerbungen an den Ecken und eine durchbrochene Stelle im Centrum sich beobachten lässt. Von den vier- bis fünfseitigen Tafeln haben jene

[1] NAEGELI, *Sitzungsber. d. k. b. Akad. zu München* 1862, 2. Bd. S. 147.

einen, diese zwei rechte Winkel. Sie sind wahrscheinlich Bruchstücke von zusammengesetzten Tafeln. Die Krystalldrusen sind ein Conglomerat von vielen Tafeln. Man sieht dies häufig sehr deutlich an den vorspringenden, flachgedrückten Ecken, welche bald einen Winkel von ungefähr 60°, bald von ungefähr 120° bilden.

In reinem Wasser von gewöhnlicher Temperatur sind die Krystalloïde unveränderlich, in kochendem Wasser verschwinden sie, nachdem sie zuvor vorzugsweise durch radiale Spaltung in Stäbchen und dann in kleine Körner zerfallen sind.

Alkohol und Aether entfärben die meisten Krystalloïde, indem sich um dieselben eine violete Wolke in der Flüssigkeit ausbreitet. Die Entfärbung beginnt damit, dass sich vom Rand der Tafeln aus nach dem Centrum, radienartig gestellt, farblose Streifen von linienförmiger Gestalt und scharfer Begrenzung bilden. Die zwischen diesen liegenden, noch farbigen Streifen werden bei fortschreitender Entfärbung vom Centrum aus immer kürzer, so dass sie im letzten Stadium nur noch als violete Punkte längs des Randes der Tafel erscheinen. Es bleibt schliesslich eine sehr durchsichtige Masse zurück, die zuweilen noch ziemlich die polyedrische Gestalt des früheren Krystalloïds hat, meist aber mehr rundlich und kleiner ist. Sie wird durch Jod braungelb gefärbt.

Sehr schwache Säuren verändern nur die Farbe der Krystalloïde in helles, lebhaftes Roth, greifen sie aber sonst fast gar nicht an. Stärkere wirken ähnlich wie Alkohol, es verbreitet sich eine rothe Wolke um das Krystalloïd, und es bleibt, wenn die Auflösung langsam geschieht, eine geringe Menge von protoplasmaartiger Substanz zurück. Dieselbe ist aber aufgequollen, äusserst weich und zart, oft kaum in der umgebenden Flüssigkeit erkennbar. Wenn die Einwirkung der Säure sehr langsam eintritt, so sieht man wie beim Alkohol zuerst die farblosen linienförmigen Streifen auftreten. Die verschiedenen Säuren weichen darin von einander ab, dass sie mehr oder weniger energisch wirken. Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure lösen die Krystalloïde sogleich auf. Ziemlich concentrirte Salzsäure und Phosphorsäure verursachen bloss einzelne radiale farblose Streifen und lassen viele Krystalloïde selbst nach längerer Einwirkung ganz unverändert.

Aetzkalilösung reagirt wie die stärkeren Säuren, die Krystalloïde färben sich blau und werden schliesslich gänzlich aufgelöst.

Aus diesen Beobachtungen folgert NAEGELI, dass die sog. Farbstoffkrystalloïde aus einer quellungsfähigen eiweissartigen Verbindung und anderen, nicht quellungsfähigen Verbindungen zusammengesetzt sind. Was die erstere anlangt, so beträgt deren Menge, die nach Einwirkung von Alkohol und Säuren zurückbleibt, nach Schätzung nur etwa $^1/_{10}$ der ganzen Masse des Krystalloïds. Dass die übrigen $^9/_{10}$ aber nicht bloss aus Farbstoff, sondern noch aus anderen Verbindungen bestehen müssen, schliesst NAEGELI aus der Analogie mit anderen Fällen, in welchen Farbstoffe, wie z. B. im Chlorophyllkorn, in äusserst geringer Menge vorhanden, doch im Stande sind, eine sehr intensive Färbung hervorzubringen, namentlich aber aus dem Verhalten der Farbstoffkrystalloïde gegen Wasser. Der Farbstoff der Beeren von *Solanum americanum* ist in kaltem

Wasser löslich. Aus den Krystalloïden wird er aber nicht einmal durch schwache Säuren ausgezogen. Es wäre dies nun geradezu unerklärlich, wenn man annehmen wollte, es bestünden $^9/_{10}$ derselben aus Farbstoff. Ist der letztere aber noch mit einer anderen Substanz verbunden, so könnte er durch dieselbe vor der Einwirkung des Wassers und der schwächeren Säuren geschützt und mit derselben von stärkeren Mitteln gelöst werden.

Das Farbstoffkrystalloïd besteht also nach NAEGELI aus $^1/_{10}$ durchdringbarer eiweissartiger Verbindung und $^9/_{10}$ einer nicht imbibitionsfähigen Substanz mit etwas Farbstoff. Die letztere verhindert fast alle Quellungserscheinungen, sie gestattet der Proteïnunterlage des Krystalloïds nur eine sehr geringe Menge Flüssigkeit aufzunehmen und schützt den Farbstoff vor der Lösung. Ist sie durch ein Lösungsmittel sammt dem letzteren ausgezogen, so kann die Proteïnunterlage ihren angestammten Neigungen folgen, sie zieht sich dann mit Alkohol und Aether etwas zusammen, mit Säuren quillt sie mehr oder weniger auf.

In dieselbe Classe kann man auch das früher (S. 298) erwähnte sog. hexagonale Rhodospermin rechnen, welches CRAMER[1] in Exemplaren von *Bornetia secundiflora* auffand, die bis dahin in concentrirter Kochsalzlösung, und in solchen von *Callithamnion caudatum* und *seminudum*, die bis dahin in Weingeist gelegen hatten. Diese Krystalloïde erscheinen manchmal als dünne, langstreifige, hier und da zu mehreren bündelweise verbundene Täfelchen mit gebrochenen Endkanten, häufig aber stellen sie die schönsten Prismen mit geraden, dreieckigen, gleichschenkligen Endflächen dar. Sehr selten sind in diesem Fall 1—2 Längskanten durch schmale Flächen ersetzt. Die Krystalloïde gehören mithin dem hexagonalen System an und sind trigonale Prismen mit Pinakoïd. Die Täfelchen sind nach CRAMER wahrscheinlich nichts weiter als Conglomerate mehrerer zarter Prismen. Auch Zwillingsformen kommen vielleicht vor, denn öfters wurden von CRAMER theils genau übers Kreuz, theils unter schiefem Winkel mit einander verbundene Prismen beobachtet, die sich durch Hin- und Herschieben und Drücken des Präparats nicht trennen liessen. — Eine Wirkung auf polarisirtes Licht scheinen die Krystalloïde nicht zu haben.

Die Grösse dieser Krystalloïde schwankt sehr. Die kleinsten Prismen sind oft nur 4 Mikromillim. lang, von kaum messbarer Dicke, die grössten erreichen die bedeutende Länge von 55 Mikromillim. und eine Dicke von 20. Die Dicke derselben (Breite einer Seitenfläche) verhält sich zur Länge wie 1 : 2—10. Die Täfelchen sind relativ kürzer, 1,5—4 mal so lang als breit, übrigens gleichfalls oft gross. Sie erreichen bei einer Dicke von 2—5 Mikromillim. eine Länge von 50 und eine Breite von 30.

Die Krystalloïde verändern ihre ursprünglich carmoisinrothe Farbe, dieselbe wird nach jahrelangem Liegen der Pflanzen in der Kochsalzlösung immer blässer und schwindet endlich ganz, so dass die Krystalloïde farblos erscheinen. Sie sind unlöslich in Wasser und absolutem Alkohol, selbst bei

---

[1] CRAMER, *Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. z. Zürich* 7. Bd. S. 350.

sehr langer Einwirkung und beim Kochen. Ebensowenig lösen sie sich in Glycerin, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure und in Alkalien, gleichviel ob das Reagens concentrirt oder mässig verdünnt ist. Durch Kochen mit starken Säuren oder Alkali werden sie allmählich zerstört und verschwinden. Jod färbt namentlich verblasste Krystalloïde erst schön goldgelb, später intensiv braungelb, Carminlösung wird gespeichert. Durch concentrirte Salpetersäure werden sie nicht gefärbt, bei nachherigem Zusatz von Ammoniak aber auf das Deutlichste gelb. Zucker und Schwefelsäure, sowie das MILLON'sche Reagens sind ohne Einwirkung, ebenso wenig färbt sich das hexagonale Rhodospermin durch Salzsäure, auch nicht bei zweitägigem Erwärmen auf 50°.

Alkalien und Säuren lösen, wie oben gesagt, die Krystalloïde nicht, bewirken dagegen durch Aufquellen oder Contraction Volumenveränderung. Durch Alkalien findet unter allen Umständen Volumenvermehrung statt. Die Gestalt bleibt dabei unverändert, die Farbe aber verschwindet gänzlich. Das Aufquellen erfolgt oft momentan, oft beginnt die Quellung an dem einen Ende, schreitet dann aber sogleich nach dem entgegengesetzten fort. Ganz wie Kali wirken auch Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak. Durch Kali vergrössert sich im Durchschnitt ein Prisma um 50 p. C. der Länge und etwa 56 p. C. der Dicke, ein Täfelchen um 50 p. C. der Länge und Breite. Die Volumenvermehrung durch Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak ist geringer. Setzt man den Krystalloïden, die durch Kali aufgequollen sind, Schwefelsäure zu, so contrahiren sie sich meist plötzlich, seltener allmählich, auf ihr ursprüngliches Volumen und färben sich wieder roth. Erneuter Kalizusatz bewirkt zum zweiten Mal Aufquellung und Entfärbung, darauf Schwefelsäure wieder Contraction und Röthung. Man kann denselben Versuch mit demselben Erfolg noch mehrere Male wiederholen, ohne dass Quellungs- und Contractionsvermögen sich zu ändern scheinen, dagegen wird die Färbung beim Contrahiren immer blässer.

Frische Krystalloïde, mit rauchender Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zusammengebracht, contrahiren sich ein wenig, wobei sie rothgefärbt bleiben. Concentrirte Essigsäure bewirkt dagegen weder eine Contraction noch Expansion. Die Contraction durch Schwefelsäure beträgt etwa 9—17 p. C. der Länge, eben so viel ungefähr diejenigen durch die anderen Säuren.

Die beschriebenen Farbstoffkrystalloïde von *Bornetia secundiflora* kommen sowohl in vegetativen als reproductiven Zellen vor, dort theils in dem contrahirten Protoplasma, theils zwischen diesem und der Zellmembran. Junge Zellen enthalten weitaus am meisten, aber nur kleine Krystalloïde. In alten Zellen sind sie dagegen weniger zahlreich, dafür grösser, immerhin in der Zahl 80 und mehr in einer Zelle. In solchen Herbariumexemplaren von Bornetia, welche vorher nachweislich weder in gesättigter Kochsalzlösung, noch in Alkohol gelegen haben, lässt sich das hexagonale Rhodospermin nicht nachweisen.

Der letztere Umstand, sowie das Vorkommen dieser Farbstoffgebilde zwischen Zellmembran und contrahirtem Protoplasma liessen es CRAMER wahrscheinlich erscheinen, dass dieselben Kunstproducte sein möchten,

entstanden durch Einwirkung der Aufbewahrungsflüssigkeit auf den Zellinhalt. Diese Vermuthung wird durch eine Beobachtung COHN's an einem Präparat von *Ceramium rubrum* bestätigt. Dasselbe war in ein Gemisch von $^1/_2$ Seewasser und $^1/_2$ Glycerin eingelegt worden. Während die Zellen frisch die bekannten Verhältnisse des rothen Farbstoffs zeigten, waren dieselben nach der Aufbewahrung in diesem Gemisch entfärbt; dagegen fanden sich theils in den Zellen, theils, und besonders in der gallertartigen Intercellularsubstanz, zahllose, prachtvoll carminrothe Krystalloïde. Dieselben waren ihrer Form nach schwer zu bestimmen. COHN hält sie für monoklinische Prismen. In einzelnen Gewebspartien findet man zwar keine Krystalloïde, aber der Zellinhalt bildet dann rothe Tröpfchen. Das Wichtigste ist aber, dass auch auf der Aussenseite der Pflanze, sowie im Glycerin zwischen den Fäden derselben, sich ganz gleiche, rothe Krystalloïde gebildet hatten und zwar hier frei und in Folge dessen ganz regelmässig, theils in der Form kurzer, mehr oder weniger gerade abgestumpfter Nadeln, theils in grösseren und stärkeren, anscheinend tetragonalen Säulen.

Sind nun auch die zuletzt beschriebenen Krystalloïde noch nicht näher untersucht, so sind sie doch als analog zu betrachten mit dem von CRAMER in Kochsalz- und Weingeistexemplaren von Bornetia gefundenen, hexagonalen Rhodospermin, und demnach kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass dieses, wie die von COHN in Ceramium beobachteten Krystalloïde, erst in Folge der Einwirkung der Aufbewahrungsflüssigkeit entstanden ist.

Die Farbstoffkrystalloïde von Bornetia unterscheiden sich übrigens, wie es scheint, von den von NAEGELI beschriebenen Gebilden aus *Solanum americanum* durch ihren höheren Gehalt an Proteïnstoffen. Wenn in den letzteren nur $^1/_{10}$ an quellbaren Stoffen angenommen werden kann, während der Rest aus nicht quellbaren Stoffen besteht, so dürfte, wie die starken Quellungserscheinungen zeigen, bei dem hexagonalen Rhodospermin das Verhältniss ein wesentlich anderes sein.

In die Gruppe der Farbstoffkrystalloïde gehören wahrscheinlich auch die von PRILLIEUX[1] in *Neottia Nidus avis* aufgefundenen braungefärbten Krystalloïde. Die braunen Blumenblätter dieser Schmarotzerpflanze enthalten regellos in den Zellen vertheilte oder um den Zellkern gruppirte längliche Krystallflittern, die meist dreieckig, mit mehr oder weniger spitzen Winkeln erscheinen, häufig indess auch so zusammengelagert sind, dass sie wie rechtwinklige Täfelchen aussehen. Ihre grösste Längsausdehnung übersteigt nicht 10—15 Mikromillim. Sie bestehen zweifellos aus Proteïnsubstanz. Die Grösse ihrer Winkel ist variabel; sie quellen in verschiedenen Flüssigkeiten, je nach deren Natur, mehr oder weniger auf. Diese Krystalloïde sind übrigens ausserordentlich unbeständig. Sie verlieren ihre Gestalt, sobald die Zelle, die sie enthält, verletzt wird. Beim Eindringen von Wasser verwandeln sie sich in runde, körnige Massen (vgl. S. 2 und 74).

[1] PRILLIEUX, *Compt. rend.* 76. Bd. S. 1531.

NACHWEISUNG UND BESTIMMUNG DER PROTEÏNSTOFFE.

§ 59.

Die Proteïnsubstanzen zeigen mit einer Reihe von Reagentien Farbenerscheinungen, auf welche sich Methoden zu ihrer Nachweisung gründen lassen.

Mit Salpetersäure färben sich die meisten Proteïnsubstanzen gelb. Die Eigenschaft dieser Säure, viele organische Substanzen gelb zu färben, hob zuerst GLAUBER in seiner *Explicatio miraculi mundi* 1656 hervor. Der chemische Vorgang, der hierbei stattfindet, wurde namentlich von MULDER untersucht, welcher dem gelben Product der Einwirkung den Namen Xanthoproteïnsäure gab. Die Reaction ist indess nicht so scharf, dass sie auch noch die Erkennung gelöster Proteïnsubstanzen mit Sicherheit gestattete, weil durch die Verdünnung die Farbenerscheinung abgeschwächt wird, aber auch feste Proteïnsubstanzen zeigen die Farbenerscheinung häufig nur undeutlich. Es wurde früher erwähnt, dass unzweifelhafte Proteïnsubstanzen, wie das sog. hexagonale und oktaedrische Rhodospermin, in Berührung mit Salpetersäure sich nicht gelb färben. In allen Fällen, wo die Gelbfärbung mit Salpetersäure allein undeutlich oder scheinbar gar nicht vorhanden ist, tritt sie indess hervor, wenn man nach Einwirkung der Säure Kali oder Ammoniak zutreten lässt. Ausserdem ist bei dieser Reaction zu berücksichtigen, dass auch andere, in der Pflanze vorkommende Stoffe mit Salpetersäure sich leicht gelb färben oder damit leicht gelb gefärbte Lösungen geben, z. B. Harze oder gewisse Alkaloïde.

Auch mit Salzsäure geben viele Proteïnstoffe beim Kochen eine eigenthümliche, bläulich-violete Färbung, die zu ihrer Entdeckung benutzt werden kann. Die Reaction wurde 1826 von BOURDOIS und CAVENTOU[1] zunächst an thierischen Proteïnstoffen beobachtet, 1828 zeigte dann BONASTRE[2], dass auch Samen, die viel Pflanzeneiweiss enthalten, beim Uebergiessen mit Salzsäure diese zuerst violet und dann dunkelblau färben, VAUQUELIN hatte schon vorher ähnliche Färbungen mit Mehl beobachtet, ohne der Ursache näher nachzuforschen. Sehr viele unzweifelhafte Proteïnstoffe zeigen indess diese Violetfärbung mit Salzsäure nicht, oder nur undeutlich. Beispiele lassen sich leicht zusammenstellen. Das Gluten-Caseïn des Roggens quillt in concentrirter Salzsäure zunächst nur zu schleimigen, schwarzbraunen Flocken auf, löst sich aber dann klar auf mit brauner Farbe und einem Stich ins Violete. Das Mucedin der Gerste giebt in der Kälte eine röthlich-braune, beim Kochen mit Salzsäure eine tiefrothe Lösung, das Mais-Fibrin erzeugt eine schwach bräunlich gefärbte Lösung. Die Lösung des Haferleims ist fast farblos, die des Bohnenlegumins braun, die des Gliadins bläulich mit deutlichem

---

[1] BOURDOIS u. CAVENTOU, BERZELIUS, *Jahresbericht f. Chemie* 1828, 7. Bd. S. 296.
[2] BONASTRE, *ibid.* 1830, 9. Bd. S. 225.

Schimmer von Braun. Kann man somit Proteïnsubstanzen auf diese Weise übersehen, so fragt es sich andererseits, ob nicht die Reaction fälschlich zu der Annahme von Proteïnsubstanzen führen kann, weil andere Substanzen ähnliche Farbenerscheinungen mit Salzsäure hervorzurufen im Stande sind. Letzteres ist allerdings der Fall. Das Coniferin z. B., ein Glukosid aus dem Cambialsaft der Nadelhölzer[1], löst sich allerdings in kalter, concentrirter Salzsäure nach W. KUBEL[2] ohne Färbung. Beim Erwärmen und Verdampfen der Lösung tritt jedoch sogleich ein intensiv blauer Niederschlag auf. Durch diese Reaction lässt sich das Coniferin in den Nadelhölzern nachweisen. Hier rührt also die Färbung durch Salzsäure nicht von Proteïnsubstanz, sondern von einem stickstofffreien Körper her.[3] Ganz ähnlich wirkt Schwefelsäure auf Coniferin, nur tritt hier die Färbung schon in der Kälte ein und ist mehr violet.

Mit einer alkalischen Kupferoxydlösung färben sich Proteïnsubstanzen violet. Auf diese Reaction machte zuerst E. HUMBERT[4] 1855 aufmerksam. Später, unabhängig hiervon, noch einmal von G. v. PIOTROWSKY[5] entdeckt, bildet dieselbe jetzt das gebräuchlichste Mittel zur Nachweisung der Proteïnsubstanzen. Die Ausführung ist dieselbe, wie bei der Nachweisung des Traubenzuckers durch dieselben Mittel. Man bringt die Schnitte in eine concentrirte Auflösung von Kupfersulphat, wäscht sie nach einiger Zeit sorgfältig aus und setzt Kalilösung hinzu. Bei Gegenwart gelöster Proteïnsubstanzen nimmt der Zellinhalt, ohne sich zu trüben, eine violete Färbung an, ebenso färben sich ungelöste Proteïnsubstanzen.

Die Erscheinung beruht auf der Thatsache, dass sich die aus alkalischer Lösung gefällten Kupferverbindungen in überschüssigem Kali auflösen. Diese alkalischen Lösungen zeigen indess bei verschiedenen Proteïnsubstanzen verschiedene Färbung. Nach RITTHAUSEN ist die Lösung beim Caseïn und Fibrin des Weizens und Roggens blauviolet, beim Legumin des Hafers tief blauviolet, beim Gliadin des Weizens tiefviolet, bei dem des Hafers dagegen weniger intensiv, als bei anderen Proteïnstoffen, beim Legumin der Erbsen, je nach der Menge des vorhandenen Kupferoxyds, rothviolet, violet oder blauviolet. Sind neben den Proteïnsubstanzen noch Kohlehydrate, besonders Zucker, dextrinartige Substanzen oder Säuren, die in alkalischer Lösung lösliche Kupferoxydverbindungen geben, vorhanden, so wird die violete Färbung verdeckt, und die Flüssigkeit wird um

---

[1] Dass auch in altem wie frischem Fichtenholz Spuren von Coniferin vorkommen, zeigt die bekannte sog. Fichtenholzreaction auf Phenol, bei welcher man die auf letzteres zu prüfende Flüssigkeit zusammen mit concentrirter Salzsäure auf einen Fichtenholzspan bringt und aus einer eventuell eintretenden Blaufärbung auf Phenol schliesst. Das Coniferin bewirkt unter diesen Umständen die Blaufärbung, denn reines Coniferin mit Phenol und concentrirter Salzsäure befeuchtet, nimmt nach kurzer Zeit ebenfalls eine blaue Farbe an (vgl. HAARMANN u. TIEMANN, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 7. Bd. S. 610).

[2] KUBEL, *Journ. f. prakt. Chemie* 97. Bd. S. 243.

[3] Ueber die Zulässigkeit der Salzsäurereaction auf Proteïnsubstanzen in verholzten Membranen vgl. BOEHM, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 45. Bd. II. Abth. S. 399.

[4] HUMBERT, *Jahresbericht f. Chemie* 1855 S. 825.

[5] PIOTROWSKI, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mth.-ntw. Cl.* 24. Bd. S. 335.

so tiefer blau, je mehr von solchen Stoffen vorhanden ist.[1] Aus diesem Verhalten folgt, dass der Eintritt der violeten Färbung die Anwesenheit der Proteïnsubstanzen mit Sicherheit darthut, weil die Färbung, trotz geringer Unterschiede bei den einzelnen, unzweideutig ist und von keiner anderen in Frage kommenden Substanz gezeigt wird, dass aber das Ausbleiben der violeten Färbung nicht ebenso beweisend ist für die Abwesenheit von Proteïnstoffen, weil möglicherweise andere Substanzen hinderlich und verdeckend auftreten können.

Lässt man zu einer Proteïnsubstanz Zuckerlösung und hierauf concentrirte Schwefelsäure treten, so tritt eine dunkelrothe Färbung ein, die gleichfalls zum Erkennen dieser Körper benutzt werden kann. Die Reaction wurde 1833 von F. V. RASPAIL[2] zuerst beschrieben und zur Entdeckung des Eiweisses, wie umgekehrt des Zuckers empfohlen, ohne, wie es scheint, Beachtung zu finden. RASPAIL hob gleichzeitig hervor, dass dieselbe Reaction auch bei Anwesenheit verschiedener Fette eintrete, eine Angabe, die den späteren Bearbeitern der Methode, die bekanntlich auch von M. PETTENKOFER[3] zur Nachweisung der Galle empfohlen wurde, entgangen zu sein scheint. Die Ursache der eintretenden Färbung bei Einwirkung der Schwefelsäure und des Zuckers ist nicht näher bekannt. M. S. SCHULZE[4] glaubt das Zersetzungsproduct, welches Träger der rothen Farbe ist, in folgender Weise isolirt zu haben. Er versetzt mit etwa 5 Thln. Wasser verdünntes und filtrirtes Hühnereiweiss nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure, bis der entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist, vermischt die nicht über 60° erwärmte, klare Lösung mit einigen Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung und fällt die roth gefärbte Flüssigkeit nach 10—15 Minuten mit nicht überschüssigem Ammoniak. Der erhaltene, violete Niederschlag löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe. Die Probe ist wegen des ähnlichen Verhaltens der Fette gegen Zucker und Schwefelsäure unzuverlässig, abgesehen natürlich davon, dass es eine Reihe ebenfalls zum Theil stickstofffreier Substanzen giebt, welche, wie manche Glukoside (Salicin, Coniferin etc.) oder Alkaloïde (Narcotin, Veratrin) durch Schwefelsäure allein eine ganz ähnliche Färbung annehmen.

MILLON's Reagens, 1849 von dem Genannten entdeckt, ist eine Auflösung von möglichst neutralem, salpetersauren Quecksilberoxyd, die eine Spur salpetrige Säure enthält. Proteïnsubstanzen (und diesem nahestehende Abkömmlinge — HOFFMANN's Tyrosinreaction) nehmen in einer solchen Lösung, mögen sie sich im gelösten oder im festen Zustand befinden, eine rothe Färbung an, namentlich, wenn sie auf 60—100° erwärmt werden. MILLON selbst hielt die Anwesenheit von Quecksilberoxydul neben Oxyd zum Gelingen der Reaction für wesentlich und gab demnach eine genaue Vorschrift zur Herstellung des Reagens. Da diese Auffassung irrthümlich ist, so kann man sich dasselbe nach W. KUEHNE und RUD-

[1] Vgl. RITTHAUSEN, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 7. Bd. S. 266.
[2] RASPAIL, *Nouveau Système de Chimie organique* Paris 1833 S. 289.
[3] PETTENKOFER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 52. Bd. S. 90.
[4] SCHULZE, *ibid.* 71. Bd. S. 266.

NEFF[1] einfach dadurch bereiten, dass man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd möglichst neutral macht, indem man sie längere Zeit mit gelbem Quecksilberoxyd in Berührung lässt. Diese Lösung färbt an und für sich auch bei längerem Kochen keine Proteïnsubstanz deutlich roth, sondern höchstens orange, alle werden aber sofort purpurroth, sobald einige Tropfen höchst verdünnter, rauchender Salpetersäure hinzugefügt werden. Die Empfindlichkeit des MILLON'schen Reagens ist übrigens keine sehr grosse. Die Färbung gelöster Proteïnsubstanzen, aber auch fester, ist häufig zu schwach, um unzweideutig zu sein.

Die Aufspeicherung von Farbstoffen ist ein weiteres, wichtiges Hülfsmittel zur Erkennung der Proteïnsubstanzen. Diese Entdeckung ist eigentlich so alt, wie die Erfahrung, dass die meisten Farbstoffe sich ohne Vorbereitung durch Beizen auf thierische Faser befestigen lassen. Die Verwendung zu wissenschaftlichen Zwecken hat HARTIG[2] zuerst empfohlen. Man verwendet hierzu Carminlösung in wässriger, essigsaurer oder neutraler Lösung, oder lösliches Anilinblau, dessen Lösung nach PFEFFER vor dem Cochenilleauszug den Vorzug grösserer Haltbarkeit besitzt, und mit welcher Proteïnstoffe eine bei kleiner Menge noch auffallendere Färbung annehmen als mit jenem. Dass die Farbstoffaufspeicherung nur im getödteten Protoplasma stattfindet, fand ebenfalls bereits HARTIG. Ebenso wie Farbstoffe wird auch Jod aus seiner Lösung von Proteïnsubstanzen aufgenommen, die sich dadurch gelb bis braun färben. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass das Jod auch andere pflanzliche Stoffe (Zellmembranen) gelb färben kann.

Sämmtliche Proteïnsubstanzen drehen in ihren Auflösungen in verdünnten Säuren die Ebene des polarisirten Lichts sehr bedeutend nach links. Genauere Bestimmungen liegen indess nicht vor.

Die quantitative Bestimmung der Proteïnsubstanzen gehört vor der Hand zu den Unmöglichkeiten, sofern man an die Resultate etwas höhere Ansprüche stellen will, weil diese Stoffe weder für sich quantitativ abgeschieden, noch in wägbare Verbindungen quantitativ übergeführt werden können. Es bleibt daher nur das eine Hülfsmittel übrig, dass man aus dem Resultat einer Stickstoffbestimmung die Menge Proteïnsubstanz berechnet, welche diesem Stickstoffgehalt entspricht.

Die Stickstoffbestimmung in Proteïnsubstanzen kann mit Hülfe von Natronkalk vorgenommen werden, und das dabei entwickelte Ammoniak kann titrirt oder mittels Platinchlorid bestimmt werden, ohne dass die Resultate dieser Methode mehr als zulässig von denen der volumetrischen abweichen. Dieser Satz ist durch die neueren Untersuchungen von KREUSLER[3], RITTHAUSEN[4] und MAERKER[5] bestätigt worden, nachdem bekanntlich J. SEEGEN und J. NOWAK[6] Zweifel an der Zulässigkeit der VARRENTRAPP-WILL'schen Methode der Stickstoffbestimmung in Proteïn-

[1] KUEHNE u. RUDNEFF, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 4. Bd. S. 449.
[2] HARTIG, *Bot. Zeitg.* 1854 S. 553, 574, 877.
[3] KREUSLER, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 12. Bd. S. 355.
[4] RITTHAUSEN, *Journ. f. prakt. Chemie N. F.* 8. Bd. S. 10.
[5] MAERKER, *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 12. Bd. S. 447.
[6] SEEGEN u. NOWAK, *ibid.* 12. Bd. S. 316.

substanzen erhoben hatten. Abgesehen von den selbstverständlichen Vorsichtsmassregeln, nur nitrat- und nitritfreien Natronkalk anzuwenden, sind noch folgende Punkte zu beachten: Es ist durchaus nothwendig, die zu verbrennende Proteïnsubstanz nur in Form des feinsten Pulvers anzuwenden. Die Mischung mit Natronkalk geschieht in dem Verbrennungsrohr mittels des bekannten, an einem Ende korkzieherartig gewundenen Kupferdrahts. Die Röhre wird bis zur Hälfte mit trockenem, feingepulverten Natronkalk gefüllt, worauf man die Substanz einschüttet, Natronkalk bis zu etwa $^3/_4$ des Rohrs nachfüllt und nun sorgfältig mischt. Die Menge des Natronkalks muss mindestens das 40fache der Substanz betragen und bei etwaigem Zuckerzusatz noch mehr. Bleibt die vorgelegte Säure farblos, so kann titrirt werden, andernfalls muss die Platinchlorid-Methode in bekannter Weise angewandt werden.

Aus dem gefundenen Stickstoff berechnet man nun den Gehalt der untersuchten Substanz an Proteïnstoffen, indem man denselben mit 6,25 multiplicirt und hierbei also den Stickstoffgehalt der Proteïnsubstanz zu 16 p. C. annimmt. Diese Annahme ist indess thatsächlich, wie ein Blick auf die früher mitgetheilten Analysen der Proteïnsubstanzen lehrt, nicht richtig, in manchen Fällen nicht einmal annähernd, und die Resultate werden daher um so mehr von der Wahrheit sich entfernen, je mehr der Gehalt der untersuchten Proteïnsubstanz von 16 p. C. abweicht. Diese Abweichungen sind zum Theil beträchtlich, und man muss daher, wo es irgend angeht, d. h. wo man über die Zusammensetzung der zu bestimmenden Proteïnsubstanz unterrichtet ist, eine andere Zahl zur Berechnung des Proteïngehaltes aus dem Stickstoffgehalt wählen. Für die Samen der Getreidearten, die meisten Hülsenfrüchte und Oelsamen hat man nach RITTHAUSEN den gefundenen Procentgehalt an Stickstoff statt mit 6,25 mit 6 zu multipliciren, wobei der Gehalt an Stickstoff zu 16,66 angenommen ist, was mit der Zusammensetzung des Legumins, Mucedins und Fibrins sehr nahe übereinstimmt. Da der Pflanzenleim aber 18 p. C. Stickstoff enthält, so ergiebt diese Berechnung unter Umständen immer noch zu hohe Zahlen für die Proteïnstoffe. Zu der Berechnung dieser Körper in den gelben Lupinen, ferner auch in den Mandeln, würde aber der Factor 5,5, der 18,2 p. C. Stickstoff voraussetzt, anzunehmen sein. In einzelnen Fällen nur, z. B. bei kleberarmen oder kleberfreien Weizenmehlen, würde man, da der Stickstoffgehalt der Proteïnstoffe derselben nur 16 p. C. oder weniger beträgt, den Factor 6,25 zu verwenden haben. — Es ist selbstverständlich, dass bei Gegenwart anderer nicht genau bestimmbarer, stickstoffhaltiger Substanzen der Fehler sich vergrössern muss, weil man deren Stickstoffgehalt einfach mit auf Proteïnsubstanz umrechnet.

Handelt es sich endlich darum, Proteïnsubstanzen aus Lösungen abzuscheiden, zu dem Zweck, um andere in Lösung befindliche Körper besser aufsuchen resp. bestimmen zu können, so bieten die von SCHEIBLER[1] entdeckten Phosphorwolframsäuren sehr geeignete Hülfsmittel dar, welche mit Proteïnkörpern, aber auch mit anderen, stickstoffhaltigen Verbin-

[1] SCHEIBLER, *Tageblatt d. Naturforscher-Versammlg. z. Leipzig.* 1872. S. 115.

dungen, sowie mit Farbstoffen, Kalisalzen etc. in sauren Flüssigkeiten unlösliche Niederschläge geben. Zur Darstellung der Phosphorwolframsäure geht man entweder von dem zweifachwolframsauren Natron $W_7O_{25}Na_6H_8 + 12H_2O$ oder dem käuflichen, einfachsauren, wolframsauren Natron aus. Im ersteren Falle löst man das Salz unter Zusatz der Hälfte seines Gewichts Phosphorsäure von 1,13 spec. Gew. in kochendem Wasser auf und lässt kurze Zeit sieden. Nach einigen Tagen krystallisirt dann in der Kälte bei passender Concentration ein Natronsalz, welches wahrscheinlich die Formel $P_2W_6O_{31}Na_5H_{11} + 13H_2O$ besitzt, und dessen Krystalle dem triklinen System angehören. Versetzt man die Lösung dieses Natronsalzes mit Chlorbarium, so fällt das schwerlösliche Barytsalz, welches leicht ausgewaschen werden kann. Wird dasselbe in heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst, aus der Lösung durch Schwefelsäure das Barium gefällt und das Filtrat eingedampft, so krystallisirt die freie Phosphorwolframsäure in stark lichtbrechenden Oktaedern, welche ihrem optischen Verhalten zufolge dem tesseralen System angehören. Die Säure löst sich leicht in Wasser; eine bei 12,5° gesättigte Lösung enthält 66,85 p. C. wasserfreie Säure.

Zur Darstellung der Phosphorwolframsäure aus dem einfachwolframsauren Natron behandelt man dasselbe ebenfalls kochend mit Phosphorsäure, neutralisirt die alkalisch reagirende Lösung mit Salzsäure, fällt mit Chlorbarium und zerlegt das Barytsalz nach dem Auswaschen, wie oben angegeben. Beim Concentriren des Filtrats erhält man eine Phosphorwolframsäure von etwas anderer Zusammensetzung, nämlich $PW_{10}O_{38}H_{11} + 8H_2O$, deren Krystalle ihrem optischen Verhalten nach dem tesseralen System nicht angehören.

Die Niederschläge, welche die genannten Säuren geben, erfolgen nur in sauren Lösungen. Man säuert daher zweckmässig die zu fällende Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, um diese Säure, sowie den Ueberschuss der benutzten Phosphorwolframsäure durch Barytlösung aus dem Filtrat genau entfernen zu können.

Zum Ausfällen von Proteïnsubstanzen aus Lösungen kann man auch das Jodkaliumwismuth anwenden. Diese Doppelverbindung erhält man nach Fron[1] am besten, wenn man 1,5 Grm. frisch gefälltes, ungewaschenes, basisch salpetersaures Wismuthoxyd in 20 Grm. Wasser vertheilt, bis zum Kochen erhitzt, dann 7 Grm. Jodkalium und zuletzt 20 Tropfen Salzsäure zusetzt. Die hierdurch entstehende, schön orangegelbe Flüssigkeit ist das betreffende Reagens. Da diese Lösung von Wasser zersetzt wird, so säuert man die auszufällende Flüssigkeit an.

---

[1] Fron, *Neues Repertorium f. Pharmacie* 2. Bd. S. 335. Die Flüssigkeit ist bekanntlich auch ein vorzügliches Reagens auf Alkaloïde.

ALLGEMEINE ZERSETZUNGEN DER PROTEÏNSTOFFE.

§ 60.

Von den Zersetzungen der Proteïnstoffe sind einige bereits früher erwähnt worden, weil ihre Producte zur Charakterisirung einzelner Substanzen dienen konnten. Es sollen hier noch einige Methoden zur Zerlegung nebst ihren Resultaten angeführt werden, soweit sie geeignet sind, vielleicht einiges Licht über den Zusammenhang dieser Körperklasse mit anderen Substanzen zu verbreiten.

Bei nicht allzu zerstörend wirkenden Eingriffen lassen sich die Proteïnsubstanzen in eine Anzahl Amidosubstanzen aus verschiedenen Reihen spalten. Durch längeres Erhitzen des Eieralbumins mit Baryt auf 150° hat SCHUETZENBERGER[1] folgende Körper als Spaltungsproducte nachgewiesen:

1. Eine Anzahl Glieder der Amidosäurenreihe $C_n H_{2n+1} NO_2$, namentlich:

$C_3H_7NO_2$ Amidopropionsäure, Alanin
$C_4H_9NO_2$ Amidobuttersäure
$C_5H_{11}NO_2$ Amidovaleriansäure, Butalanin
$C_6H_{13}NO_2$ Amidocapronsäure, Leucin
$C_7H_{15}NO_2$ Amidoönanthylsäure

2. Einige Glieder aus der Amidoreihe $C_n H_{2n-1} NO_4$, namentlich:

$C_4H_7NO_4$ Asparaginsäure
$C_5H_9NO_4$ Glutaminsäure

3. Stickstoff-Verbindungen, welche krystallisiren, zuckerartig schmecken, sich aber in ihrer Zusammensetzung von derjenigen Substanz der Amidoreihe, $C_n H_{2n+1} NO_2$, welche eben so viel Kohlenstoff und Stickstoff enthält, als sie, dadurch unterscheiden, dass sie constant 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten. Ihre allgemeine Formel ist daher $C_n H_{2n-1} NO_2$, und sie stellen die Amidoderivate der Akrylsäurereihe dar. Aufgefunden, jedoch noch nicht näher untersucht, wurden von dieser Reihe:

$C_4H_7NO_2$
$C_5H_9NO_2$
$C_6H_{11}NO_2$

4. Tyrosin, 5. Harnstoff. Die Existenz des Harnstoffs unter den Spaltungsproducten des Eiweisses bei Oxydation mit übermangansaurem Kali ist schon von BÉCHAMP[2] behauptet worden; E. RITTER[3] hat nach dem Verfahren BÉCHAMP's auch aus Kleber Harnstoff erhalten, aus 30 Grm. etwa 0,2—0,3 Grm. des letzteren, giebt aber an, dass die Darstellung eine

[1] SCHUETZENBERGER, *Chem. Central-Bl.* 1875 S. 614, 631, 648, 666, 681, 696.
[2] BÉCHAMP, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] 48. Bd. S. 348.
[3] RITTER, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris* [2] 16. Bd. S. 32.

sehr schwierige sei und gänzlich misslinge, wenn in dem Augenblick, wo bei lebhafter Oxydation beim Umschütteln des Gefässes eine Erwärmung verspürt wird, die Wärmezufuhr nicht unterlassen, oder selbst ein wenig kaltes Wasser zugesetzt werde. Andere Beobachter, wie G. STAEDELER[1], O. LOEW[2], R. POTT[3] und H. TAPPEINER[4], haben dagegen weder aus pflanzlichen noch aus thierischen Proteïnsubstanzen Harnstoff entstehen sehen. Auch SCHUETZENBERGER hat nicht direct Harnstoff aus Eiweiss erhalten, schliesst aber doch auf die Existenz einer Harnstoffgruppe im Proteïnmolecül aus dem Verhältniss, in welchem beim Erhitzen des Albumins mit Barythydrat Kohlensäure und Ammoniak austreten. Letztere beide entwickeln sich nämlich dabei ziemlich genau in dem Verhältniss $2H_3N$ zu CO_2, in demselben also, in welchem sie beim Erhitzen von Harnstoff mit Alkalien auftreten, und zwar entweicht etwa $^1/_5$ des Gesammtstickstoffs aus dem Albumin in dieser Weise. Bei einigen Eiweisssorten tritt neben der Kohlensäure bei dem Erhitzen mit Baryt auch Oxalsäure auf, und zwar nahezu in gleicher Menge, wie erstere. In diesem Fall ist dann auch das Verhältniss zwischen Kohlensäure und Ammoniak geändert. SCHUETZENBERGER erklärt dies durch die Annahme, dass in gewissen Albuminen die Oxamidgruppe theilweise die Harnstoffgruppe ersetzen könne. Eine ähnliche, als Oxalsäurenitril C_2N_2 bezeichnete Gruppe nimmt auch KNOP[5] im Eiweiss an.

6. Eine dextrinartige Substanz, in sehr geringer Menge. Dieselbe reducirt FEHLING'sche Flüssigkeit erst nach dem Kochen mit Schwefelsäure, und wird von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt.

Durch Einwirkung stärkerer Oxydationsmittel auf die Proteïnsubstanzen entstehen eine grosse Anzahl verschiedener Verbindungen, namentlich Säuren der Fettsäurereihe, Aldehyde und stickstoffhaltige Substanzen.

Unter den Oxydationsproducten des Klebers mittels Schwefelsäure und Mangansuperoxyd fand F. KELLER:[6]

Aldehyd der Essigsäure
„ „ Valeriansäure
„ „ Propionsäure
„ „ Benzoësäure
Ameisensäure
Essigsäure
Propionsäure
Buttersäure
Valeriansäure

[1] STAEDELER, *Journ. f. prakt. Chemie* 72. Bd. S. 251.
[2] LOEW, *ibid. N. F.* 2. Bd. S. 289.
[3] POTT, *ibid.* 5. Bd. S. 355.
[4] TAPPEINER, *ibid.* 4. Bd. S. 408.
[5] KNOP, *Chem. Central-Bl.* 1875, S. 395, 411, 426.
[6] KELLER, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 72. Bd. S. 24.

Unter den Oxydationsproducten des Legumins mittels doppeltchromsauren Kalis und Schwefelsäure hat A. FROEHDE[1] nachgewiesen:

Aldehyd der Benzoësäure
Ameisensäure
Essigsäure
Buttersäure
Valeriansäure
Capronsäure
Caprylsäure (?)
Blausäure
Acetonitril (?)
Propionitril (?)
Valeronitril

Die mit einem ? versehenen Substanzen sind nur unsicher nachgewiesen. Die fetten Säuren gehen offenbar durch eine secundäre Wirkung des Oxydationsmittels auf die primär entstehenden Aldehyde hervor. Man kann also sagen, dass bei Oxydationen in saurer Lösung das Proteïnmolecül zerfällt in Aldehyde und Nitrile. In alkalischen Flüssigkeiten treten dann in Folge der bekannten Zersetzung der Nitrile statt dieser Ammoniak und fette Säuren auf. Alle diese Zersetzungsproducte bei Oxydationen stehen im Einklang mit den oben aufgeführten Producten, welche SCHUETZENBERGER durch Spaltung mittels Barythydrat aus dem Proteïnmolecül erhalten hat. Ein Gemenge der Amidosubstanzen der Leucinreihe würde bei Oxydationen in saurer Lösung dieselben Producte liefern, wie die Proteïnkörper. Bekanntlich sind unter den Oxydationsproducten z. B. des Leucins, Aldehyde und fette Säuren, sowie Nitrile (Blausäure, Valeronitril) reichlich zu finden.

In der Pflanze entstehen die Proteïnsubstanzen aus salpetersauren Salzen, die durch die Wurzeln aufgenommen werden, und den kohlenstoffhaltigen Assimilationsproducten der Blätter. Der Verlauf dieses Processes ist natürlich auch hier wieder vollständig unbekannt. Wollte man sich auf Grund künstlich ausführbarer Operationen eine Vorstellung bilden, so hätte man wohl zunächst an das erste Reductionsproduct der Salpetersäure, das Hydroxylamin NH_3O, zu denken, welches durch Einwirkung von Säurechloriden substituirte Verbindungen liefern kann, die ihrerseits durch Wasseraufnahme wieder zur Entstehung von Amiden Veranlassung geben können. So entsteht z. B. nach W. LOSSEN[2] aus Hydroxylamin und Chlorbenzoyl die Dibenzhydroxamsäure nach der Gleichung

$$\underbrace{NH_3O}_{\text{Hydroxylamin}} + 2\underbrace{C_7H_5O.Cl}_{\text{Chlorbenzoyl}} = \underbrace{N(C_7H_5O)_2H.O}_{\text{Dibenzhydroxamsäure}} + 2HCl$$

[1] FROEHDE, *Journ. f. prakt. Chemie* 77. Bd. S. 290, 79. Bd. S. 303.
[2] LOSSEN, *Annalen d. Chemie u. Pharmacie* 161. Bd. S. 347, *Berichte d. Deutschen Chem. Ges.* 6. Bd. S. 1392, 7. Bd. S. 841.

und diese Säure liefert beim Kochen mit Wasser Kohlensäure, Diphenylharnstoff und Benzoesäure:

$$2[N(C_7H_5O)_2H.O] + H_2O = \underbrace{C_{13}H_{12}N_2O}_{\text{Diphenylharnstoff}} + \underbrace{2C_7H_6O_2}_{\text{Benzoësäure}} + CO_2$$

Aus dem Diphenylharnstoff kann bekanntlich mit Leichtigkeit wieder Anilin entstehen. Es deutet dies wenigstens einen Weg an, auf welchem aus dem stickstoffhaltigen Nahrungsmittel der Pflanze, der Salpetersäure, complicirte, organische stickstoffhaltige Verbindungen zu entstehen im Stande sind.

NACHTRAG.

In neuerer Zeit in den Besitz eines SORBY-BROWNING'schen Mikrospectralapparates gelangt, welcher die Beobachtung stärkerer Flüssigkeitsschichten gestattet, oder wenigstens erleichtert, kann ich dem, was früher über das Xanthophyllspectrum gesagt wurde (vgl. S. 25 u. 28), noch folgende Beobachtungen hinzufügen. Die wie dort geschildert erhaltene Xanthophylllösung in Benzin zeigt bei 45 Millim. Schichtenstärke nur die drei Bänder hinter *F*, während der Raum zwischen *B* und *C* deutlich leer ist. Bei 90 Millim. Stärke der durchstrahlten Schicht ist die Erscheinung noch genau dieselbe, und erst bei 180 Millim. treten die ersten Spuren von Band I deutlich hervor, wobei aber die Endabsorption bereits continuirlich geworden ist. Bei 350 Millim. Schichtenstärke endlich sieht man Band I deutlich, aber immer noch sehr schwach, die Bänder II, III und IV sind nicht sichtbar, und die Endabsorption ist selbstverständlich wieder continuirlich. Diese Beobachtungen zeigen also die Unabhängigkeit des Bandes I von den Bändern der brechbareren Seite. Man hat in dem unentmischten Chlorophyll einen Farbstoff, der das stärkste Absorptionsvermögen für die zwischen *B* und *C* liegenden Strahlen besitzt, weil das zwischen diesen Linien liegende Band bei fortschreitender Verdünnung am längsten von allen sichtbar bleibt; in dem sog. Xanthophyll hat man einen Farbstoff, der das stärkste Absorptionsvermögen für die hinter *F* liegenden Strahlen zeigt, folglich kann derselbe nicht mehr identisch mit dem unentmischten Chlorophyll sein, oder mit anderen Worten, die Xanthophylllösung lässt sich nicht als eine nur verdünnte Lösung des ursprünglichen Chlorophylls betrachten.

Eine genauere Verfolgung des allmählichen Hervortretens von Band I lässt aber noch ein anderes Phänomen auf das Unzweideutigste beobachten, von welchem früher ebenfalls die Rede war, die sog. Duplicatur von Band I (vgl. S. 13). Es ist mir dies nach dem folgenden Verfahren gelungen. Eine alkoholische Chlorophylllösung wurde so lange mit immer erneuten Quantitäten leichten Benzins geschüttelt, bis selbst bei 175 Millim. Schichtenstärke bei continuirlicher Endabsorption keine Spur von Band I mehr sichtbar war. Es wurde dies nach 9maligem Schütteln erreicht, wobei immer etwa ein dem Volumen der alkoholischen Chloropylllösung gleiches Volumen Benzin angewandt wurde. Es wurden somit 9 Benzin-

lösungen erhalten. Die letzte derselben, also die neunte, zeigte, wie gesagt, auch bei 175 Millim. nur die Endabsorption. Die achte Lösung zeigte ebenfalls bei 50 Millim. nur die Endabsorption, bei 175 Millim. war dagegen das erste Erscheinen von Band I bemerkbar. Auffallender Weise liegen die ersten bemerkbar werdenden Spuren dieses Bandes nicht zwischen *B* und *C*[1], sondern man bemerkt einen schwachen, dicht an *C*, nach dem violeten Ende zu, angelehnten Schatten, der aber diese Linie selbst vollkommen frei lässt, so dass sie bei günstiger Beleuchtung deutlich gesehen werden kann. Dasselbe Bild hat man auch noch bei der siebenten und sechsten Lösung, nur dass hier der erwähnte Schatten viel deutlicher ist, so dass er schon bei 50 Millim. Schichtenstärke gesehen werden kann. In allen diesen Fällen bleibt aber der Raum zwischen *B* und *C* durchaus unverfinstert, ebenso wie diese Linien vollständig klar sichtbar bleiben. Untersucht man nun aber die fünfte Lösung, so bemerkt man zwischen *B* und *C* plötzlich ein zweites, dunkles Band, welches dem an *C* anliegenden an Intensität etwa gleich ist. Es gewährt dies einen sehr hübschen Anblick. Man sieht beide dicht neben einander liegende Bänder getrennt durch einen schmalen Streifen, in welchem wiederum bei günstiger Beleuchtung die Linie *C* deutlich hervortritt. Denselben Anblick gewährt auch noch die Beobachtung 175 Millim. starker Schichten, nur dass hier natürlich die Bänder viel schwärzer erscheinen.

Etwas anders wird die Erscheinung bei Untersuchung von Lösung vier. Bei 50 Millim. sieht man beide Bänder noch getrennt, aber das Intensitätsverhältniss hat sich geändert, denn während vorher beide rechts und links neben *C* liegende Bänder von gleicher Intensität erscheinen, ist jetzt das zwischen *B* und *C* liegende Band entschieden das intensivere, so dass im Vergleich mit dessen Schwärze das vor *C* liegende grau erscheint. Bei 170 Millim. sieht man dann beide Bänder zusammengeflossen, d. h. das Band vor *C* erscheint noch als ein grauer Fortsatz des tiefschwarzen Bandes zwischen *B* und *C*, gleichzeitig erscheinen die ersten Spuren der Bänder II, III und IV. Bei den Lösungen 3, 2 und 1 endlich, also den ersten Schüttlungsproducten der ursprünglichen, unentmischten Chlorophylllösung, habe ich weder Duplicatur noch den erwähnten, grauen Fortsatz von Band I beobachten können. In Lösungen mittlerer Concentration erscheint Band I durch seine ganze Ausdehnung tiefschwarz, in verdünnteren Lösungen zieht es sich einfach in dem Raum zwischen *B* und *C* immer mehr zusammen. Gleichzeitig treten die Kyanophyllcharaktere immer mehr hervor, d. h. das Absorptionsvermögen für die hinter *F* liegenden Strahlen sinkt, während das für die Strahlen zwischen *B* und *C* steigt. — Die unentmischte Chlorophylllösung besitzt die grösste

[1] In einer vorläufigen Mittheilung (*Sitzungsber. d. Naturforsch. Ges. z. Leipzig* 1876, S. 36) hatte ich angegeben, die ersten Spuren von Band I würden zwischen *B* und *C* sichtbar. Genauere Messungen, welche durch die Messvorrichtung des SORBY-BROWNING'schen Apparats sehr erleichtert werden, sowie vor Allem die Anwendung des directen Sonnenlichts, welche ebenfalls durch diesen Apparat sehr erleichtert wird, und wobei man die FRAUENHOFER'schen Linien *B* und *C* neben den Absorptionsstreifen auf das Deutlichste beobachten kann, lassen aber über die im Text angegebene Lage der ersten auftretenden Spuren von Band I nicht den geringsten Zweifel.

Absorptionsfähigkeit für Strahlen zwischen *B* und *C*, d. h. mit steigender Verdünnung tritt zuerst das Band zwischen *B* und *C* hervor, nicht der vor *C* liegende, graue Anhang.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich nun, wie mir scheint, nur der Schluss ziehen, dass das Band I des unentmischten Chlorophylls zwei verschiedenen Farbstoffen angehört, wie dies auch von SORBY (vgl. S. 13) bereits ausgesprochen worden ist. Der Farbstoff, dem der vor *C* liegende Theil des Bandes I angehört, ist dadurch charakterisirt, dass er jedenfalls die grössere Absorptionsfähigkeit für die vor *C* liegenden Strahlen, die geringere für die zwischen *B* und *C* liegenden besitzt, umgekehrt zeichnet sich der Farbstoff, dem der zwischen *B* und *C* liegende Theil der Linie I angehört durch das stärkere Absorptionsvermögen dieser Strahlen im Vergleich mit denen vor *C* aus. Im unentmischten Chlorophyll überwiegt der letztere Farbstoff, deswegen verschwindet bei fortschreitender Verdünnung das Band zwischen *B* und *C* zuletzt. In den oben mit 9—5 bezeichneten Benzinlösungen überwiegt der erstgenannte Farbstoff, und deshalb ist in diesen bei den stärksten Verdünnungen das Band I nur mit seinem vor *C* liegenden Theil noch sichtbar. Bei der Benzinlösung 4 gelangt man, wie der auffallende Wechsel in den Intensitätsverhältnissen beider Theile des Bandes I zeigt, offenbar zu einem Wendepunkt, von hier ab scheint in den Lösungen der Farbstoff mit der Absorption vor *C* immer mehr zurückzutreten, der mit der Absorption *B*—*C* immer mehr sich anzuhäufen, wenigstens lässt sich dann der vor *C* liegende Theil von Band I eben so wenig beobachteten, wie früher der zwischen *B* und *C* liegende Theil.

Da es einstweilen gewagt sein dürfte, die beiden als Kyanophyll und Xanthophyll bezeichneten Componenten noch weiter zu zerfällen, so kann man bis auf Weiteres den vor *C* liegenden Antheil von Band I mit zu dem Xanthophyllspectrum rechnen. Letzteres besteht dann aus den drei Bändern des brechbareren Theils und dem dicht an *C* anliegenden Band 1*x*. Die grössere Absorptionsfähigkeit besitzt aber dieser Farbstoff trotzdem für die brechbareren Strahlen, denn wie Lösung 9 zeigt, können die Bänder des brechbareren Endes noch unter Concentrationsverhältnissen bestehen, bei welchen Band 1*x* noch unsichtbar ist.

Da die Coniferen unter allen Pflanzen insofern eine eigenthümliche Stellung einnehmen, als sie ihr Chlorophyll auch in einem, unseren Augen völlig lichtlos erscheinenden Raum ausbilden können (vgl. S. 5), so war zu untersuchen, ob das unter diesen eigenthümlichen Umständen gebildete Chlorophyll mit dem gewöhnlichen völlig identisch sei. Kocht man die ergrünten Finsterkeimlinge ohne Weiteres mit Alkohol aus, so erhält man eine Lösung, die das gewöhnliche Chlorophyllspectrum zeigt, alle Bänder desselben in der richtigen Lage und der richtigen Reihenfolge der Intensität. Bei stärkerer Concentration ist die Endabsorption continuirlich, bei schwächerer lässt sie sich in die drei bekannten Streifen auflösen. Auffallend erscheint höchstens die im Vergleich zu den Spectren von Chlorophyll anderer Herkunft etwas geringere Intensität des mit *F* be-

ginnenden Bandes V. Es würde dies, in der Auffassung von KRAUS ausgedrückt, ein stärkeres Zurücktreten des Xanthophylls im Vergleich zum Kyanophyll andeuten. Die Lösung des Coniferen-Chlorophylls besitzt grosse Neigung, in modificirtes Chlorophyll überzugehen. Schon nach kurzer Zeit werden dessen Merkmale sichtbar, III verschwindet, IV*a* und *b* treten auf, II rückt *D* nahe und I wird scheinbar nach dem rothen Ende verschoben. Kocht man die Coniferen-Finsterkeimlinge vor der Extraction mit Alkohol erst, wie das bei der Darstellung des Chlorophylls aus anderen Pflanzen zu geschehen pflegt, mit Wasser aus, so erhält man sofort modificirtes Chlorophyll.

REGISTER.

Absorptionsspectrum des Anthochlors 70.
— Anthoxanthins 69.
— Chlorofucins 29.
— Chlorophylls aus Schmarotzern 3 — aus Coniferen 334 — aus Florideen, Fucaceen, bunten Algen 17, 26 — des gelösten 11, 14, 17 — des lebenden (Blattspectrum) 18 — des festen 20 — des gelben und blauen von Sorby 29 — des verfärbten 45 — des modificirten 47 — des durch Säuren zersetzten 49 — des durch Licht und Kälte veränderten 52.
— Etiolins 62.
— Farbstoffs gelber Blätter 65.
— Farbstoffs der Fucaceen und Diatomeen 85.
— Furfurolfarbstoffs 8.
— Kyanins 76.
— Kyanophylls 25, 27, 28.
— Lichnoxanthins 29.
— Phykochroms 81.
— Phykoerythrins 82, 83, 84.
— Phykokyans 82.
— Phykoxanthins 27.
— Phyllocyanins 50.
— Phylloxanthins 50.
— Xanthophylls von Kraus 25, 27, 28, 332, von Sorby 29.
Achroodextrin, Darstellung 185 — Verhalten zu Jod 187.
Albumin 265.
Aleuron 288.
Althaeaschleim 177.
Amylodextrin, Darstellung 179 — Eigenschaften 181 — Verhalten zu Jod 183.
Amyloid, künstliches 141.
— natürliches 162.
Anthochlor 68.
Anthokyan 74.
Anthoxanthin 68.
Arabinose 169 — Darstellung und Eigenschaften 222.
Arabinsäure 168.
Asparagin, Vorkommen 246 — Entstehung 249 — Bedeutung 250 — Uebergang in Proteïnsubstanz 250 — Nachweisung und Bestimmung 256.
Asparaginsäure, Bildung aus Proteïnsubstanzen 328 — aus Legumin 270 — aus Conglutin 272 — aus Gluten-Caseïn 276 — aus Kleberproteïnstoffen 277.
Avenin 271.

Bassoragummi 175.
Brenzcatechin, Entstehung aus Stärke 109 — aus Cellulose 143 — aus Rohrzucker 237 — Vorkommen in der Pflanze 109.

Caramel, Entstehung aus Dextrose 207 — aus Rohrzucker 238.
Cassionsäure 237.
Cellulose, Entstehung aus Stärke 110 — Vorkommen und Eigenschaften 133 — Löslichkeit in Kupferoxyd-Ammoniak 134 — Verhalten zu Jod 138 — Verbindungen 140 — Bestimmung 159.
— Umwandlungen 141 — in Holz 144 — in Kork und Cuticula 153 — in Fett 156, 157 — in Pflanzenschleim 161, 165 — in Gummi 168, 175 — in Dextrin 189.
Cerasin 172.
Chlorofucin, Vorkommen, optische Eigenschaften 29.
Chlorophyll, Verbreitung in assimilirenden Pflanzen 1, 17 — in schmarotzenden 2, 3, 4 — Zusammensetzung 4 — Entstehung 5 — Darstellung 7, 8 — optische

Eigenschaften 11 (vgl. Absorption, Fluorescenz, Dispersion) — Entmischung 20 — physiologische Bedeutung 54.
Chlorophyll, Zersetzung des gelösten durch Licht und Sauerstoff 31 — des festen 34 — des lebenden 6, 36 — Zersetzung durch Lichtabschluss 40 — durch Kälte und Licht 41 — durch Säuren 9, 43 — durch Metalloxyde 45, 52.
— blaues 29.
— gelbes 29.
— modificirtes 44 — optische Eigenschaften 16, 47 — Verblassen 48.
— verfärbtes 31 (vgl. Verfärbung) — optische Eigenschaften 45.
Chlorzinkjod, Darstellung 139.
Chrysophyll, Darstellung 22.
Conglutin 271.
Cuticula 153.
Cutin 155.

Dextran 174.
Dextrin, Entstehung aus Stärke 107, 108 — Vorkommen 178 — Verbindungen 187 — Verhalten zu Diastase 188 — Unterscheidung von Traubenzucker 189 — von Gummi 193 — von Rohrzucker 222.
— künstliches aus Traubenzucker 189.
Dextronsäure, Entstehung aus Stärke 109 — aus Dextrin 188.
Dextrose, Darstellung 198 — Eigenschaften 200 — Verbindungen 202 — Zersetzungen 204 — Nachweisung und Bestimmung 207.
— Entstehung aus Stärke 107 — aus Glukosiden und anderen Verbindungen 195, 196 — aus Dextrin 188 — aus Rohrzucker 199 (vgl. Inversion) — aus Milchzucker 195 — aus Synanthrose 241 — aus Maltose 242.
Diffusion der Lösung der Stärke 93 — des Inulins 129 — des Amylodextrins 183 — der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak 136.
Dispersion, anomale, des Chlorophylls 17.
Drupose 151.

Erythroamylum 100.
Erythrodextrin 185, 186.
Erythrogranulose 100.
Essigsaure Stärke 106 — essigsaures Inulin 130 — essigsaure Cellulose 141 — essigsaures Dextrin 187 — essigsaure Dextrose 203.
Etiolin 62.
Eucalyn 245.

Farbstoff der Fucaceen und Diatomeen 85.
— herbstlich gefärbter Blätter 65.
Farbstoffkrystalloïde, Vorkommen 2, 74, 317 — Gestalt und chemisches Verhalten 317.
Fehling'sche Lösung, Darstellung 209 — Verhalten zu Inulin 130 — zu Metinulin 132 — zu Laevulin 133 — zu Dextran 174 — zu Bassoragummi 176 — zu Dextrin 190 — zu Dextrose 202, 205, 208 — zu Laevulose 220 — zu Arabinose 223 — zu Inosit 225 — zu Sorbin 228 — zu Rohrzucker 238 — zu Synanthrose 241 — zu Maltose 242 — zu Mycose 244 — zu Melezitose 244 — zu Melitose 245.
Fermente, Verhalten zu Stärke 106, 123 — zu Inulin 131 — zu Dextrin 188 — zu Rohrzucker 235 — zu Amylodextrin 185.
Fette, Entstehung aus Stärke 118 — aus Cellulose 156, 157.
Fibrose 150.
Flohsamenschleim 177.
Fluorescenz des Chlorophylls, des gelösten 15, 16 — des lebenden 20 — des festen 20 — des modificirten 16.
— Etiolins 63.
— Farbstoffs gelber Blätter 65.
— Farbstoffs der Fucaceen und Diatomeen 85.
— Kyanins 79.
— Kyanophylls 25.
— Phykochroms 81.
— Phykoerythrins 83.
— Phykokyans 82.
Fucoxanthin 29.
Furfurolfarbstoff, Darstellung und optische Eigenschaften 7.

Gährungsgummi 174.
Gliadin 282.
Globoïde 289.
Glucinsäure 204.
Glucosan 207.
Glukose 194.
Glukoside, Entstehung aus Stärke 118 — Spaltung 196.
Gluten-Caseïn 274 — des Buchweizens 276.
Gluten-Fibrin 278.
Glycodrupose 151.
Glycolignose 151.
Glykonsäure, Entstehung aus Dextronsäure 188 — aus Dextrose 206 — aus Rohrzucker 237.

Granulose 87.
Gummiarten, Entstehung und Eigenschaften 168 — Unterscheidung von Dextrin 193.

Haferlegumin 271.
Haferleim 284.
Harze, Entstehung aus Stärke 121.
Holz, Zusammensetzung 144 — Verhalten zu Alkalien und Säuren 147 — zu Kupferoxyd-Ammoniak 137 — zu Jod und Schwefelsäure 139.
Holzdextrin 142, 189.
Hydrocellulose 142.

Inosit 223.
Inulin, Vorkommen 125 — Darstellung 126 — Eigenschaften 127 — Nachweisung 131.
Inversion durch Säuren, des Milchzuckers 195 — des Rohrzuckers 236. — durch Fermente, des Rohrzuckers 218, 235.
Invertzucker 220 — Darstellung 218, 236 — Vorkommen 194, 217.
Jodkaliumwismuth, Darstellung 327.
Jodstärke, Einfluss fremder Substanzen auf die Färbung derselben 97 — Analyse 101 — Entfärbung 102.

Kleber 278.
Klebermehl 288.
Kleberproteïnstoffe 277.
Kork, Zusammensetzung 153 — Verhalten zu Kupferoxyd-Ammoniak 138.
Korkwachs 154.
Krystalloïde 289 — Vorkommen in phanerogamen Pflanzen 295 — in Kryptogamen 298 — Gestalt 299. — — nähere Bestandtheile 314 — Darstellung 315 — Analyse 316. — Verhalten zu Wasser 305 — zu Alkohol und Aether 307 — zu Glycerin 308 — zu Jod und Farbstoffen 308 — zu Säuren 308 — zu Alkalien 312 — zu Metallsalzen 314.
Kupferoxyd-Ammoniak, Darstellung 134 — Verhalten zu Stärke 96, 104 — zu Inulin 129 — zu Cellulose 134 — zu Quittenschleim 166 — zu Leinsamenschleim und Flohsamenschleim 177.
Kyanin 75.
Kyanophyll, Darstellung 23 — optische Eigenschaften 25, 27, 28.

Laevulin 132.
Laevulinsäure aus Dextrose 204 — aus Laevulose 220.
Laevulosan, Entstehung aus Rohrzucker 220 — aus Synanthrose 241.
Laevulose, Vorkommen 194, 216 — Darstellung 218. — Entstehung aus Inulin 130 — aus Rohrzucker 216 — aus Synanthrose 241.
Legumin 267.
Leim 282.
Leinsamenschleim 176.
Leucin, Vorkommen in der Pflanze 256.
Lichenin 164.
Lichnoxanthin 29.
Ligninsubstanz 145.
Lignose 151.
Ligulin 80.
Luteïn 68.

Mais-Fibrin 280.
Maltose 241.
Melezitose 244.
Melitose 245.
Metarabin 171.
Metinulin 132.
Milchzucker 246. — Inversion 195.
Millon's Reagens, Darstellung 324.
Mucedin 285.
Mycose 242.

Oele, ätherische, Entstehung aus Stärke 120.
Oenolin 79.
Orchisschleim 167.

Paracellulose 150.
Pararabin 172.
Peziza-Xanthin 29.
Pflanzen-Caseïn 267, 316.
Pflanzenschleime 161.
Phlobaphene 86.
Phosphorwolframsäure, Darstellung 327.
Phycoxanthin von Kraus, Vorkommen, optische Eigenschaften 27, 69 — von Sorby 29.
Phykochrom 80.
Phykoerythrin 82.
Phykohämatin 84.
Phykokyan 82.
Phyllocyanin, optische Eigenschaften 50 — Darstellung 52.
Phylloxanthin, optische Eigenschaften 50 — Darstellung 52.
Proteïnkörner 288 — Analyse 294.
Proteïnsubstanzen, Entstehung aus Asparagin 250 — Nachweisung 322 — quantitative Bestimmung 325 —

Abscheidung 326 — Zersetzungen 328.
Pyrodextrin 189.
Pyroinulin 131.

Quittenschleim 164.

Rhodophyll 82.
Rhodospermin, oktaedrisches 289 — hexagonales 319.
Rindenfarbstoffe 86.
Rohrzucker, Vorkommen 229 — Entstehung 231 — Darstellung 232 — Eigenschaften und Verbindungen 233 — Zersetzungen 235 — Nachweisung und Bestimmung 238.
Rotationsvermögen, moleculares, Definition 200.
— der gelösten Stärke 94 — der salpetersauren Stärke 105 — des Inulins 129 — des Laevulins 133 — des arabischen Gummis 168 — der Arabinsäure 170 — des Dextrans 175 — des Leinsamenschleims 177 — des Amylodextrins 183 — des Achroodextrins 186 — des Holzdextrins 189 — der Dextrose 200 — der Laevulose 219 — des Invertzuckers 221 — der Arabinose 223 — des Sorbins 228 — des Rohrzuckers 233 — der Maltose 242 — der Mycose 243 — der Melezitose 244 — der Melitose 245 — der Proteïnsubstanzen 325.

Saccharumsäure 205.
Salpetersaure Stärke 104 — Cellulose 140 — Arabin 171 — Dextran 175 — Dextrin 187, 189 — Inosit 225 — Rohrzucker 235 — Synanthrose 241 — Mycose 244.
Sorbin 227.
Sorbit 227.
Sphaerokrystalle des Inulins 127 — des Amylodextrins 181.
Stärke, Zusammensetzung 88 — Vorkommen 89 — Verbindungen 104 — Zersetzungen 106 — Nachweisung und Bestimmung 122.
— Löslichkeit in Wasser 92 — in Salzlösungen und verdünnten Säuren 95.
— Umwandlung in Cellulose 110 — in Fette 118 — in Glukoside 118 — in ätherische Oele 120 — in Harze 121 — in Amyloid 163 — in Gummi 168, 176, 177 — in Rohrzucker 231.
— Verhalten zu Kupferoxyd-Ammoniak 96, 104 — zu Jod 97 (vgl. Jodstärke).
— lösliche, Darstellung und Vorkommen 96.
Stärkecellulose 87 — Darstellung und Eigenschaften 108, 123.
Stärkemodificationen 100.
Suberin 155.
Synanthrose 240.

Traganth 175.
Trehalose 242.

Vasculose 150.
Verfärbung des Chlorophylls, des gelösten 31 — des festen 34.
— Einfluss des Lösungsmittels auf die Verfärbung 33 — der Concentration 34 — des Lichts 35.
— des Xanthophylls 34.

Xantheïn 68.
Xanthin 68.
Xanthophyll von Kraus, Darstellung 23 — optische Eigenschaften 25 (vgl. Absorptionsspectra und Fluorescenz) — Zersetzung 34.
— von Sorby 29.
— von Berzelius 65.
— gelbes 29,
— orange 29.

Zymom 274.

BERICHTIGUNGEN.

Seite 9 Zeile 14 von oben lies „Wasser“ statt „Alkohol“.
„ 120 „ 1 „ unten „ „5. Bd.“ „ „7. Bd.“

Leipzig, Druck von Giesecke & Devrient.

LEIPZIG,
DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.

M123323

QK861
S29
Biology
Library

Sachsse, R.
Die chemie und
physiologie der
farbstoffe ...

1942

M123323

QK861
S29
Biology Lib.

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY